

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROGER PERROT

INGÉNIEUR DIPLOMÉ

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE

1^{re} THÈSE. - Contribution à l'étude du chlorure de nitrosyle.
Recherches sur la formation de composés chlorés,
nitrosés et nitrosochlorés.
Oxydation par le chlorure de nitrosyle.

2^{me} THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

soutenues le **29 MARS 1939**
1939 devant la Commission d'examen

MM. RIBAUD	Président
DUPONT	} Examinateurs
HACKSPILL	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROGER PERROT

INGÉNIEUR DIPLOMÉ

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE

1^{re} THÈSE. - Contribution à l'étude du chlorure de nitrosyle.
Recherches sur la formation de composés chlorés,
nitrosés et nitrosochlorés.
Oxydation par le chlorure de nitrosyle.

2^{me} THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

soutenues le

1939 devant la Commission d'examen

MM. RIBAUD

Président

DUPONT

HACKSPILL

} Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur, Physique du Globe.*

Professeurs honoraire



H. LEBESGUE.

Emile PICARD.

Léon BRILLOUIN.

GUILLET.

PÉCHARD.

FREUNDLER.

AUGER.

BLAISE.

DANGEARD.

LESPIEAU.

MARCHIS.

VESSIOT.

PORTIER.

MOLLIARD.

LAPICQUE.

G. BERTRAND.

ABRAHAM.

Ch. FABRY.

Léon BERTRAND

WINTREBERT.

DUBOSCQ.

BOHN

RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERT.... T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN..... T	Mécanique physique et expérimentale.
Emile BOREL.... T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.... T	Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN..... T	Géométrie supérieure.	De BROGLIE..... T	Théories physiques.
A. COTTON..... T	Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH..... T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ... T	Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.... T	Analyse et Mesures chimiques.	PRENANT..... T	Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.... T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM.. T	Botanique.	COMBES..... T	Physiologie végétale.
G. JULIA..... T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER..... T	Mathématiques génér.
G. MAUGUIN..... T	Minéralogie.	PÉRÈS.....	Mécanique théorique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY. T	Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD..... T	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER..... T	Physiologie générale.
A. DENJOY..... T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique aéronautique.
L. LUTAUD..... T	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH.. T	Physique.	G. RIBAUD..... T	Hautes températures.
G. BRUHAT..... T	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY..... T	Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS..... T	Enseignement de Physique.	H. GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.... T	Physique Générale et Radioactivité.	GROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR..... T	Physique (P. C. B.).	DUPONT..... T	Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE..... T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND T	Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques génér.
M. JAVILLIER.... T	Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et Géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY... T	Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.)
F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT... T	Mécanique des fluides et applications.	VAYON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB..... T	Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL..... T	Chimie générale.	CHATTON..... T	Biologie maritime.
M. FRÉCHET.... T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON... T	Astronomie.	Jacques BOURCART	Géographie physique et Géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS T	Chimie organique.	M ^{me} JOLIOU CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTÉFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.)
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P.C.B.)
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A mes chers Parents

Le présent travail a été effectué à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse sous la direction de M. le Professeur A. Perret.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon maître mes sentiments de vive reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués et l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

Mon respectueux et reconnaissant hommage va aussi à M. le Professeur M. Battegay, Directeur de l'École Supérieure de Chimie, qui m'a toujours témoigné la plus grande bienveillance.

Je remercie également mes anciens Professeurs du profit que j'ai tiré de leur précieux enseignement.

Que M.M. Ribaud, Dupont et Hackspill, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, qui m'ont fait l'honneur d'examiner mes travaux veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Messieurs les dirigeants de la Caisse nationale de la Recherche scientifique dont le soutien matériel m'a aidé à réaliser ce travail.

Contribution à l'étude du chlorure de nitrosyle

Recherches sur la formation de composés chlorés,
nitrosés et nitrosochlorés
Oxydation par le chlorure de nitrosyle

INTRODUCTION

Le chlorure de nitrosyle peut être considéré, suivant son mode d'obtention, soit comme le chlorure de l'acide nitreux, soit comme un produit d'association du chlore et de l'oxyde azotique.

Sa formation à partir des nitrites métalliques (1) ou des esters nitreux (2) et des composés chlorés du phosphore le range bien dans la catégorie des chlorures d'acides; ce caractère se manifeste aussi dans l'action de l'eau qui l'hydrolyse totalement (3).

D'autre part, sa synthèse directe au moyen du chlore et de l'oxyde azotique (4) incite à le regarder comme un produit d'association. Le chlorure de nitrosyle subit en effet, sous l'action de la chaleur, une dissociation dont le taux augmente rapidement avec la température (5). De même il est partiellement décomposé sous l'influence des radiations solaires (6).

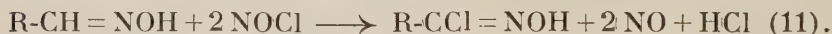
Les propriétés chimiques de ce chlorure, doué d'une grande aptitude réactionnelle, peuvent se ramener à trois groupes principaux de réactions (7): la chloruration, la nitrosation et la nitrosochloruration ou formation de composés d'addition. Mais en outre, dans certaines conditions,

le chlorure de nitrosyle se comporte comme un agent d'oxydation (8). C'est à l'étude détaillée de ces différents modes d'action que nous avons consacré ce travail.

En chimie minérale les chlorurations ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches; les métalloïdes et les métaux, mis au contact du chlorure de nitrosyle, sont transformés en chlorures, en même temps qu'il se libère de l'oxyde azotique (9).

Le pouvoir chlorurant se manifeste aussi dans certaines réactions de la chimie organique; c'est ainsi que Tilden et ses collaborateurs ont observé la transformation du phénol en chloranile (8) et de quelques oléfines en dichlorures (10). Dans le même ordre d'idées, Rheinboldt et ses élèves ont réalisé la chloruration d'aldoximes tant aliphatiques qu'aromatiques et ont préparé un grand nombre de chlorures d'acides hydroxamiques.

La formation de ces composés s'interprète par l'équation suivante:



D'après ces auteurs certaines cétoximes conduisent aux dérivés mésonitrosochlorés des hydrocarbures, conformément au schéma:



Les amines primaires aliphatiques sont transformées par le chlorure de nitrosyle en dérivés chlorés; la fonction amine est remplacée par le chlore (12,13). Cette réaction d'oxydo-réduction qui libère de l'azote est analogue à celle de l'acide nitreux sur ces mêmes composés en solution aqueuse.

C'est encore sur un processus voisin de celui-ci qu'est basée la formation de chlorures d'acides à partir des amides (13); mais l'eau formée hydrolyse le chlorure d'acide et, le plus souvent, on n'observe que ses produits de décomposition. Il est possible également de parvenir à des com-

posés chlorés à partir de dérivés de l'hydrazine comme l'ont signalé Franzen et Zimmermann (14). Ces auteurs ont, en effet, préparé du chlorure de benzylidène par action du chlorure de nitrosyle sur la benzaldazine. Le schéma suivant rend compte de cette évolution et montre la complexité des transformations subies par les atomes d'azote :



Dans les réactions de nitrosation, le chlorure de nitrosyle se comporte comme chlorure d'acide; l'atome de chlore est éliminé à l'état d'acide chlorhydrique et le groupe nitrosyle entre comme substituant. L'obtention de nitrosamines à partir des amines secondaires paraît être aisée (15). Avec les amines tertiaires aromatiques il est également possible de parvenir à des combinaisons nitrosées par substitution d'un atome d'hydrogène du cycle hydrocarboné (15). Par contre, les amines primaires aromatiques conduisent à des composés diazoïques (16) et les monoarylhydrazines sont transformées en azotures par l'oxydo-réduction ordinaire qui se produit entre l'hydrogène hydrazinique et l'oxygène lié à l'azote nitreux (15). D'après Turcan (17), les bases de Schiff aromatiques donnent naissance à des sels de diazonium qui résultent de la décomposition de produits d'addition formés intermédiairement, mais que l'auteur n'a pu isoler *).

Le schéma global de la réaction est le suivant :

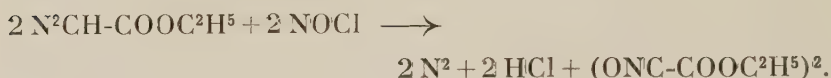


Une autre propriété des chlorures d'acides que le chlorure de nitrosyle partage également est l'action sur les alcools

*) Dans le cas de la benzylidène-aniline, nous avons pu saisir, en opérant à la température de -70°C , un composé d'addition incolore qui répond à la formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=N-C}^6\text{H}^5$, NOCl. Ce produit fond en se décomposant vers 100° ; il s'altère lentement à température ordinaire et est immédiatement décomposé au contact de l'eau.

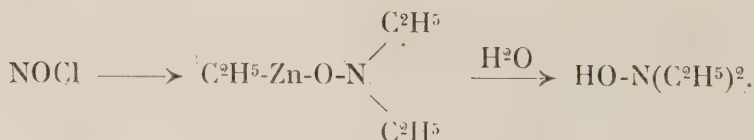
qui conduit aux esters nitreux (18). Certains mercaptans se comportent d'une manière analogue et engendrent des thionitrites (19).

Le diazoacétate d'éthyle conduit, par élimination d'acide chlorhydrique, à l'ester éthylique de l'acide furoxane-dicarbonique, produit de dimérisation du nitrile-oxyde formé intermédiairement (20). Cette réaction s'effectue suivant le schéma:



Les molécules possédant des groupes $-\text{CH}^2-$ et $-\text{CH}^3$ peuvent donner naissance à des dérivés isonitrosés, sous l'action du chlorure de nitrosyle. La formation d'oximes a été constatée par Lynn dans l'action de ce chlorure sur l'heptane (21) et le toluène (22); d'autre part, la préparation d'isonitrosocétone à partir des méthylcétone a fait l'objet de nombreux travaux (23).

Des combinaisons nitrosées s'obtiennent en outre dans l'action du chlorure de nitrosyle sur des dérivés métalliques aussi bien minéraux qu'organiques. Un exemple simple d'une telle réaction est la synthèse du fluorure de nitrosyle que Ruff et Stäuber ont réalisée par double décomposition entre le chlorure de nitrosyle et le fluorure d'argent (24). Dans le même ordre d'idées, Oddo (25), par action des dérivés organohalogénomagnésiens et Baeyer (26), Smith et Taylor (27), par action des dérivés mercuriques des hydrocarbures, ont préparé des combinaisons nitrosées. Par contre, l'emploi de diéthylzinc peut conduire à la N-diéthylhydroxylamine par suite d'une action ultérieure de ce réactif sur le dérivé nitrosé formé tout d'abord: (28)

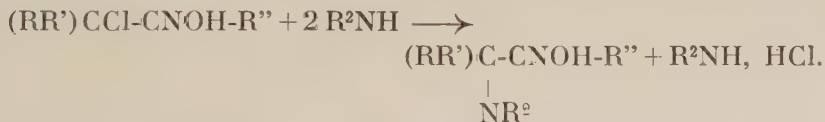


Au troisième groupe de réactions, que nous avons signalé au début de notre exposé, se rapporte la formation de produits d'addition.

Le chlorure de nitrosyle s'unit à un grand nombre de chlorures métalliques anhydres (9). C'est en chimie organique toutefois, qu'il donne lieu à la formation de composés présentant un intérêt particulier. Il s'agit des nitrosochlorures des hydrocarbures non saturés à liaisons éthyléniques (29). Ce sont des dérivés chlorés et nitrosés sur deux atomes de carbone voisins, formés suivant le schéma :



Sous l'influence des amines primaires ou secondaires, les nitrosochlorures engendrent, par échange du chlore contre un résidu aminé, des nitrolamines de points de fusion caractéristiques (30). Avec une amine secondaire R^2NH , l'équation de formation de la nitrolamine est la suivante :



Les nitrosochlorures et les nitrolamines ont pris, grâce à leur identification aisée, une place importante dans la chimie analytique de ces hydrocarbures.

Si l'étude des propriétés chimiques du chlorure de nitrosyle a fait l'objet de nombreux travaux, elle n'a pas été, en général, poursuivie d'une manière quantitative. Le présent travail a eu pour but l'étude détaillée de quelques réactions de chloruration, de nitrosation et de nitrosochloruration, afin d'en préciser le mécanisme.

L'établissement d'un bilan de l'azote pouvait seul permettre la discrimination entre les réactions de chloruration, de nitrosation et d'oxydation; c'est ce qui nous a conduit à opérer à l'abri de l'air, dans des récipients jaugés et fermés sous vide. Cette technique rend possible le dosage de tous les produits gazeux formés.

L'examen de quelques hydrocarbures aromatiques ne possédant pas de chaînes latérales non saturées, nous a permis de faire l'étude du pouvoir chlorurant intense du chlorure de nitrosyle vis-à-vis de cette classe de composés.

Les hydrocarbures aromatiques éthyléniques ont fait l'objet de recherches étendues au cours desquelles nous avons préparé les nitrosochlorures des carbures styroléniques les plus simples, dont il n'avait été décrit, jusqu'à présent, qu'un nombre très limité de représentants. Nous avons montré à cette occasion l'importance des réactions secondaires qui se traduisent par la formation de dérivés chlorés et nitrés.

Poursuivant nos investigations, nous avons examiné le comportement d'une série de composés porteurs d'atomes d'hydrogène mobiles. Les nitriles arylaliphatiques du type $\text{Ar-CH}_2\text{CN}$ présentent ce caractère à un haut degré grâce à la présence, dans le voisinage du groupe $-\text{CH}_2-$, des radicaux aryle et cyanogène. Ces composés, vis-à-vis desquels le chlorure de nitrosyle se comporte comme un agent de nitrosation, conduisent aux oximes des nitriles α cétoniques dont nous avons préparé un grand nombre de dérivés caractéristiques.

Au cours de cette étude nous avons pu observer également la formation de produits d'oxydation.

Nous avons complété ce travail en cherchant à préciser le mécanisme des réactions d'oxydation par l'examen du comportement de quelques sels d'argent capables de fixer le chlore sous forme de chlorure d'argent. Nous avons opéré aussi bien sur des sels minéraux que sur des sels d'acides organiques et, ici encore, nous avons pu mettre en relief le pouvoir oxydant du chlorure de nitrosyle.

Le développement de notre travail nous incite à diviser notre exposé en quatre parties principales:

Chapitre I. — Action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures aromatiques ne possédant pas de chaînes latérales non saturées. — Chloruration par le chlorure de nitrosyle.

Chapitre II. — Action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures éthyléniques aromatiques.

Chapitre III. — Action du chlorure de nitrosyle sur les nitriles aromatiques.

Chapitre IV. — Action du chlorure de nitrosyle sur quelques sels d'argent anhydres.

CHAPITRE PREMIER

Action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures aromatiques ne possédant pas de chaînes latérales non saturées Chloruration par le chlorure de nitrosyle

L'action du chlorure de nitrosyle sur le benzène et ses homologues a été étudiée dans des conditions différentes par Lynn et Arkley d'une part (22) et Schaarschmidt et Raeck d'autre part (31).

Les premiers auteurs ont indiqué que le chlorure de nitrosyle peut se comporter comme un agent de nitrosation sous l'influence des radiations solaires. Sans action sur le benzène, ce chlorure d'acide engendre avec le toluène de la benzaldoxime par nitrosation directe de la chaîne, conformément à l'équation :



Schaarschmidt et Raeck, par contre, ont essayé de catalyser par le chlorure d'aluminium la réaction entre chlorure de nitrosyle et hydrocarbures. Ayant réussi à nitrer le benzène par le peroxyde d'azote en présence de ce catalyseur, ils ont envisagé, du même point de vue, la nitrosation de ce carbure au moyen du chlorure de nitrosyle. Leur tentative ne fut pas couronnée de succès. Il se produit, par chauffage, un dégagement d'acide chlorhydrique qui est bien le signe d'une condensation, mais dans les résines obtenues, seul du paraminodiphényle a pu être identifié. L'obtention de ce composé est attribuée par les auteurs à une évolution, suivant un mécanisme non précisé, du nitrosobenzène formé intermédiairement.

Ces données fort imprécises nous ont incité à examiner l'action du chlorure de nitrosyle sur quelques hydrocarbures dans le but d'en préciser le mécanisme par l'analyse quantitative (32). Nos recherches ont été effectuées dans deux domaines de température où des conditions différentes étaient réalisées:

1° A l'obscurité vers 160° C.

2° A la lumière solaire à température ordinaire.

Dans les deux cas la chloruration est la réaction principale; alors qu'elle peut être quantitative dans la première éventualité, elle est toujours accompagnée, dans la seconde, de réactions d'oxydation amenant la réduction partielle du chlorure de nitrosyle à l'état d'azote.

PREMIÈRE PARTIE

Chloruration à l'obscurité vers 160° C

Nous avons examiné successivement quelques hydrocarbures aromatiques appartenant à différentes classes: benzène et homologues, diphénylméthane, triphénylméthane, naphtalène, diphényle, fluorène et anthracène, ainsi que quelques uns de leurs dérivés.

Le mode opératoire a consisté à abandonner en tubes scellés sous vide, des mélanges de proportions connues. L'analyse de la phase gazeuse, après disparition du chlorure de nitrosyle, permet de faire la discrimination entre les réactions de substitution et d'oxydation. A titre de vérification nous avons identifié les principaux produits formés. Nous nous sommes laissé guider dans le choix des conditions expérimentales par le fait que le chlorure de nitrosyle, qui n'a qu'une faible action sur ces hydrocarbures à température ordinaire et à l'obscurité, réagit d'autant plus

vite que la température est plus élevée. Nous avons opéré généralement vers 160°, température à laquelle les vitesses de réaction sont suffisamment grandes. Dans certains cas, nous avons dû recourir toutefois à un chauffage aux environs de 200° C.

Les durées nécessaires pour transformer intégralement le chlorure de nitrosyle, dans des essais portant sur des poids de chlorure de 0,1 g à 0,2 g dans un volume de 80 à 100 cm³, sont comprises dans les limites suivantes :

A 100° C la décoloration s'observe déjà au bout d'une heure avec l'anthracène. Le naphtalène, le fluorène et les hydrocarbures arylaliphatiques demandent entre 150° et 160°, de six à dix heures. Avec les dérivés chlorés dans la chaîne de ces derniers, ces durées sont un peu plus longues. Par contre, dans le cas du benzène, du diphényle et du phénylchloroforme, il n'y a pas décoloration à cette température, même en trente heures. On l'observe cependant en dix à vingt heures vers 220° et, pour le benzène, en deux heures au voisinage de 250° C. Ce domaine de température perd du reste de l'intérêt à cause de la multiplicité des effets chimiques qui s'y produisent.

La comparaison du comportement des différents hydrocarbures permet de formuler les règles suivantes :

1° Le chlorure de nitrosyle réalise la chloruration des chaînes latérales des hydrocarbures benzéniques à la température de 160°, sans provoquer l'halogénéation des cycles hydrocarbonés.

2° Cette dernière peut se produire si on opère aux environs de 200°. A cette température on réalise alors la chloruration du benzène, du diphényle et des homologues du benzène dont les chaînes latérales ne possèdent plus d'atomes d'hydrogène.

3° Au voisinage de 180—200° le pouvoir oxydant du chlorure de nitrosyle se manifeste par l'apparition d'azote et de produits d'oxydation de l'hydrocarbure. Le toluène et le chlorure de benzyle, chauffés rapidement à 200° avec du chlorure de nitrosyle, engendrent de faibles quantités d'acide

benzoïque, tandis qu'au-dessus de 200° le benzène est déjà partiellement oxydé à l'état de gaz carbonique.

4° la chloruration du naphthalène et du fluorène s'effectue facilement vers 150—160°. Avec l'anthracène elle est rapide à 100°. Pour ces hydrocarbures les phénomènes d'oxydation se produisent également; nous avons constaté que l'anthracène chauffé à 200° avec du chlorure de nitrosyle est transformé partiellement en anthraquinone.

Dans tous les cas, les produits chlorés obtenus sont uniquement des dérivés de substitution et le chlorure de nitrosyle se retrouve presque exclusivement à l'état d'oxyde azotique si la chloruration n'a pas été faite au-dessus de 160—170°. La plupart des hydrocarbures étudiés ont présenté une évolution conforme au schéma:



Le volume du gaz chlorhydrique mesuré n'est pas rigoureusement égal à la moitié du volume de l'oxyde azotique. Il est souvent plus grand par suite des réactions de condensation se produisant entre les dérivés chlorés (32). D'autre part la solubilité du gaz chlorhydrique dans les produits de réaction est une cause d'erreur, mais son importance souvent minime ne modifie pas la signification du schéma donné plus haut.

L'emploi de deux molécules de chlorure de nitrosyle par molécule d'hydrocarbure assure la formation dominante de dérivé monochloré. Avec quatre molécules, on obtient principalement un dérivé dichloré. Le toluène conduit successivement aux chlorures de benzyle, de benzyldène et au phénylchloroforme. Avec l'anthracène on peut obtenir le 9-chloranthracène, le mésodichloranthracène et des produits polychlorés.

Lorsqu'on veut effectuer la chloruration des dérivés nitrés, on assiste à la mise en liberté de peroxyde d'azote et au remplacement du groupe nitro par le chlore *). Cette

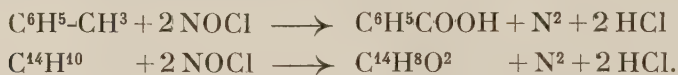
*) Ce déplacement est sans doute analogue à celui déjà signalé, sous l'action du chlorure de sulfuryle, par M. Battegay et L. Denivelle (Bull. Soc. Chim. 1930 - t. 47 - p. 606),

réaction, observée avec le nitrobenzène à 150°, s'effectue selon le schéma:

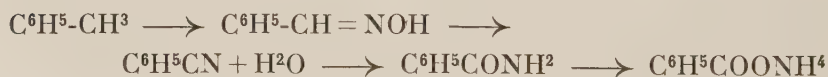


Si on chauffe alors au-dessus de 200°, le peroxyde d'azote agit comme oxydant et le gaz, exempt d'acide chlorhydrique, renferme de l'oxyde azotique et de l'azote. La masse totale d'azote libéré ($\text{NO} + \text{N}^2$) est sensiblement le double de celle de cet élément présent dans le chlorure de nitrosyle engagé.

Les réactions d'oxydation du toluène ou de l'anthracène peuvent s'interpréter par les équations suivantes qui rendent compte de la formation d'azote:



Toutefois la formation de traces de chlorure d'ammonium *) et de matières résineuses azotées que nous avons observées quelquefois, est due à des réactions plus complexes. Dans le cas du toluène par exemple, on peut concevoir qu'une déshydrogénation directe de l'hydrocarbure est génératrice d'ammoniac. Une nitrosation du toluène conduirait d'ailleurs à des conclusions analogues si on envisage les transformations successives suivantes:



auxquelles se superpose encore l'action du chlorure de nitrosyle ou de l'acide chlorhydrique sur chacun des termes intermédiaires.

Ces réactions qui se produisent à un taux très faible semblent ne se manifester que dans le cas d'hydrocarbures porteurs de radicaux alcoyles.

*) Notons ici que Rheinboldt et Schmitz-Dumont (7) ont signalé la formation de chlorure d'ammonium et d'acide benzoïque dans l'action du chlorure de nitrosyle sur l'acétophénone à 140° C.

On voit d'après ce qui précède que le chlorure de nitrosyle se comporte essentiellement, à haute température, comme un agent de chloruration, au même titre que le chlore ou le chlorure de sulfuryle. Il est donc permis de supposer que la dissociation thermique du chlorure de nitrosyle est un des facteurs principaux qui conditionnent cette chloruration.

A l'encontre des indications déjà anciennes de Sudborough et Millar (34) qui considéraient le chlorure de nitrosyle comme non dissocié au-dessous de 700° C, les travaux de Trautz et de ses collaborateurs ainsi que ceux de Dixon (5) sur la mesure des tensions de dissociation de ce chlorure, montrent que la concentration du chlore libre est déjà appréciable à 160° C. Pour nous faire une idée exacte de cette dissociation, nous en avons calculé le degré, d'après l'équation de Trautz *), à différentes températures pour deux concentrations différentes. Ces valeurs sont réunies dans les tableaux suivants:

Conc. NOCl : 2 mol-g. par litre	
t°	degré de dissociation
150° C	$2,495 \times 10^{-2}$
230° C	$0,786 \times 10^{-1}$
332° C	0,224
431° C	0,359

Conc. NOCl : 0,032 mol-g. par litre	
t°	degré de dissociation
150° C	0,093
160° C	0,108
230° C	0,255
332° C	0,530

Le degré de dissociation du chlorure de nitrosyle à la concentration moléculaire 0,032 des conditions moyennes de nos essais atteint vers 150—160° une valeur voisine de 0,1.

Cette dissociation suffit à expliquer l'action chlorurante du chlorure de nitrosyle; le chlore entre en réaction et provoque un déplacement de l'équilibre: $2 \text{ NOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{ NO}$, amenant la dissociation de nouvelles molécules de chlorure de nitrosyle. Les hydrocarbures étudiés jouent principalement le rôle d'accepteurs pour le chlore de dissociation thermique de ce chlorure.

*₁ $\log_{10} K_c = -\frac{3667}{T} + 1,5 \log_{10} T - 0,079$, où T est la température absolue.

DEUXIÈME PARTIE

Chloruration à la lumière solaire à température ordinaire

Dans l'étude qu'il a consacrée à l'action du chlorure de nitrosyle sur le toluène, Lynn considère la réaction de nitrosation comme quantitative (22). Ce fait a lieu de surprendre, étant donné la grande réactivité de la benzal-doxime vis-à-vis de ce chlorure. Aussi nous sommes-nous proposé de répéter tout d'abord les expériences de cet auteur, et d'appliquer ensuite notre mode opératoire à d'autres hydrocarbures: éthylbenzène, diphenylméthane, chlorures de benzyle et de phényléthyle. La caractéristique dominante de l'évolution de leurs mélanges avec le chlorure de nitrosyle, est l'abondante formation d'azote atteignant facilement cinquante à soixante pour cent de l'azote du chlorure; tandis que la teneur en oxyde azotique varie de dix à vingt pour cent. Ce fait montre essentiellement qu'il ne peut y avoir une formation importante de dérivés azotés. En effet, nous n'avons généralement pas pu en isoler. Mais la présence de petites quantités d'oximes a été démontrée indirectement par la recherche d'hydroxylamine effectuée après hydrolyse des produits de réaction.

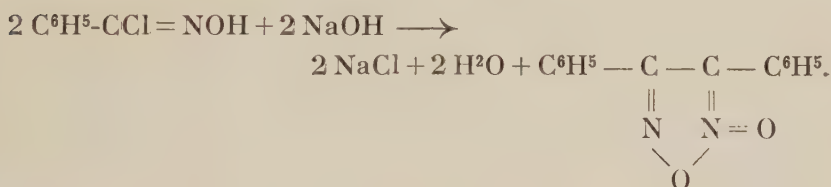
L'application de notre méthode au mélange préconisé par Lynn, nous a donné les résultats suivants: le liquide jaune clair obtenu après deux à trois heures d'exposition au soleil, contient des gouttelettes d'eau qui sont riches en acide chlorhydrique. Le liquide toluénique lavé à l'eau, abandonne en outre à celle-ci du chlorure d'ammonium et de l'acide nitrique. Un lavage avec une solution de soude caustique permet de séparer de l'acide benzoïque. L'huile restante fournit, par distillation sous pression réduite, du toluène en excès, du chlorure de benzyle ainsi qu'une résine

noire à la fois chlorée et azotée. Par contre, si on l'évapore à température ordinaire, on voit se former au sein du chlorure de benzyle résiduaire, des cristaux de diphénylfuroxane.

La formation de produits isonitrosés est due à la réaction



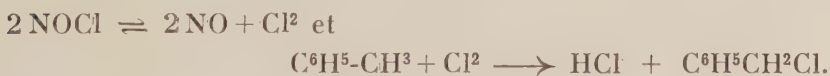
mais la benzaldoxime engendrée subit une chloruration ultérieure à l'état de chlorure de l'acide benzhydroxamique (11) dont la présence est démontrée par la formation de diphénylfuroxane, sous l'influence des alcalis, suivant l'équation (35) :



L'action du chlorure de nitrosyle sur la benzaldoxime n'est pas seulement une action chlorurante; nous avons pu constater en effet qu'il se produit une oxydation de l'oxime suivant le schéma :



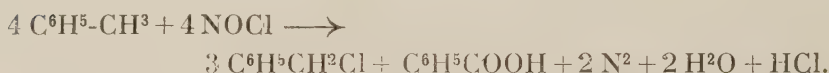
La chloruration de l'hydrocarbure à la lumière solaire peut être attribuée au chlore de dissociation du chlorure de nitrosyle suivant les équations :



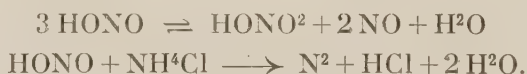
On sait en effet que dans ces conditions la chloruration s'effectue dans la chaîne (36). Cependant le volume de l'oxyde azotique est faible par rapport à la quantité de chlorure de benzyle formé; la chloruration doit donc s'effectuer par une réaction plus complexe. D'ailleurs le chlorure de nitrosyle

évolue vers différents états formant une série de combinaisons azotées allant de l'acide nitrique au chlorure d'ammonium. Nous avons signalé plus haut que ce composé prend naissance à haute température, mais il a été observé également dans d'autres réactions de ce chlorure d'acide s'effectuant à température ordinaire et même au-dessous de 0°. Ainsi il s'en forme des quantités notables, dans l'oxydation du phénol en quinone (8) et dans la plupart des réactions de nitrosation (23).

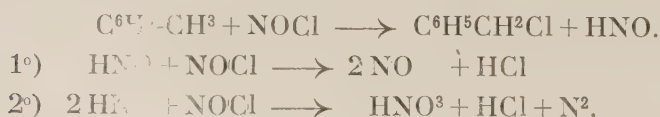
La formation abondante de chlorure de benzyle et d'azote peut s'expliquer par l'équation suivante représentant à la fois la chloruration et l'oxydation du toluène:



L'eau formée hydrolyse le chlorure de nitrosyle en acide nitreux qui se décompose spontanément ou est réduit par le chlorure d'ammonium conformément aux schémas suivants:



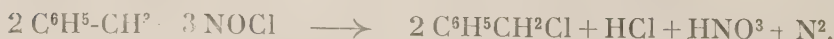
On peut également envisager que la chloruration du toluène s'effectue par une succession de réactions basées sur la formation transitoire de nitroxyle détruit immédiatement par le chlorure de nitrosyle en excès:



Au schéma 1°) correspond l'équation globale:



et au schéma 2°) le processus:



Le schéma 1^o) a déjà été proposé, pour expliquer la chloruration des oximes, par Rheinboldt qui a également observé la formation d'azote à côté de l'oxyde azotique (7). Pas plus que cet auteur, nous n'avons décelé de protoxyde d'azote, produit d'évolution spontanée du nitrosyle. A l'appui des schémas proposés nous indiquerons encore que le chlorure de nitrosyle réagit avec l'hyponitrite d'argent sans donner lieu à la formation de protoxyde. *)

Il convient de souligner que le chlorure d'ammonium et l'acide nitrique sont en faible quantité dans les produits de réaction du toluène avec le chlorure de nitrosyle; par contre l'acide benzoïque et le diphénylfuroxane sont faciles à isoler.

Les hydrocarbures de constitution voisine de celle du toluène se sont comportés comme ce dernier, mais en général, nous n'avons identifié que les produits de chloruration. Cependant avec le chlorure de benzyle la formation d'acide benzoïque a été fort nette et dans le cas du diphénylméthane nous avons isolé la benzophénone-oxime, plus stable que la benzaldoxime vis-à-vis du chlorure de nitrosyle.

Nous voyons d'après notre étude, combien est grande l'aptitude réactionnelle du chlorure de nitrosyle. A haute température, comme du reste à la lumière solaire, ce sont les propriétés chlorurantes qui sont de loin les plus importantes. Le pouvoir oxydant qui est relativement peu marqué à chaud, se manifeste sous l'influence des radiations solaires; c'est dans ces conditions qu'on observe aussi les réactions de nitrosation.

A température élevée, le chlorure de nitrosyle réagit principalement comme un mélange de chlore et d'oxyde azotique. A la lumière solaire, il se trouve dans un état d'activation particulier; il présente à la fois les propriétés chlorurantes du chlore et celles qui caractérisent, par les nitrosations et les oxydations, son apparemment avec l'acide nitreux.

*) Voir chapitre IV, page 84.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le chlorure de nitrosyle est préparé, d'après les indications de Girard et Pabst (16) par double décomposition, à la température de 80°, entre le chlorure de sodium et le sulfate acide de nitrosyle. Les vapeurs produites traversent un tube rempli de chlorure de sodium sec qui retient les particules liquides entraînées, et se condensent dans un serpentín refroidi à -15° C. La purification définitive consiste en une cristallisation sous pression réduite, dans un mélange de neige carbonique et d'acétone (37).

Pour tous les essais que nous avons effectués, le chlorure de nitrosyle a été prélevé dans de petites ampoules de verre préalablement tarées. Cette méthode en rend la manipulation aisée. Elle se prête bien à la mise en jeu de quantités exactement connues de réactif, condition indispensable pour l'établissement du bilan de l'azote.

Le dispositif utilisé consiste essentiellement en un tube de verre d'environ 100 cm³, terminé par une partie effilée. Après introduction des réactifs contenus dans des ampoules, la partie cylindrique est obturée par étirage; puis l'air est éliminé par la pointe effilée qu'on étire également. En secouant le tube, on provoque la rupture des ampoules. Quand la réaction est terminée, on relie le tube à une burette à mercure au moyen d'un solide raccord en caoutchouc. La pointe effilée brisée, le gaz se répand dans la burette; on procède à son analyse en l'absorbant dans des réactifs appropriés, après lecture du volume gazeux, de la pression et de la température. Le jaugeage ultérieur du tube de réaction donne enfin tous les éléments nécessaires au calcul.

Chloruration des hydrocarbures

Dans les expériences effectuées à haute température, l'hydrocarbure est employé en excès de dix à vingt pour cent. Dans celles qui sont réalisées à température ordinaire

sous l'action de la lumière solaire, nous avons utilisé des solutions diluées de chlorure de nitrosyle dans l'hydrocarbure.

Toluène :

1) 0,202 g NOCl (0,0432 g N) *) et 0,15 g de toluène sont chauffés 6 heures à 160°.

Composition du gaz: 39,2 cm³ **) HCl; calculé 34,6 cm³;
63,8 cm³ NO (0,0400 g N); calculé 69,2 cm³;
1,6 cm³ N² (0,002 g N).

2) 2,1 g NOCl et 2 g de toluène sont chauffés à 160° pendant 15 heures. Par distillation du liquide brun obtenu, on recueille un produit passant entre 73° et 75° sous 15 mm. constitué par du chlorure de benzyle.

Analyse: Subst. 0,1360 g, AgCl 0,1510 g, soit 27,46 % Cl
calculé pour C⁶H⁵CH²Cl: 28,03 % Cl

3) Une solution de 0,321 g NOCl (0,0687 g N) dans 3 cm³ de toluène est exposée au soleil à 20°; un dégagement gazeux se produit et en 2 heures le chlorure de nitrosyle a complètement disparu.

Composition du gaz: 14,3 cm³ HCl;
11,7 cm³ NO (0,0073 g N);
32,5 cm³ N² (0,0406 g N).

En employant 2,4 g NOCl et 24 g de toluène, on a obtenu 2 g de chlorure de benzyle souillé de chlorure de benzylidène qu'on identifie en l'hydrolysant à l'état de benzaldéhyde (38), 0,3 g d'acide benzoïque et 0,3 g de diphénylfuroxane fusible à 115°.

*) Dans le but de faire rapidement le bilan de l'azote, nous avons exprimé en grammes l'azote du chlorure de nitrosyle employé et celui des composants gazeux dosés.

**) Les volumes sont ramenés aux conditions normales de température et de pression.

Chlorure de benzyle :

1) 0,187 g NOCl et 0,35 g de chlorure de benzyle (excès 100 %) sont chauffés 8 heures à 160°.

Composition du gaz: HCl 48,5 cm³; calculé 32,1 cm³;
NO 65,0 cm³; calculé 64,2 cm³.

2) 0,083 g NOCl (0,0177 g N) et 0,20 g de chlorure de benzyle sont portés 20 minutes à 200°.

Composition du gaz: HCl: 17,8 cm³;
NO: 21,2 cm³ (0,0132 g N);
N²: 4,0 cm³ (0,0050 g N).

3) Le liquide brun résultant de l'action de 2,18 g NOCl sur 2,4 g de chlorure de benzyle pendant 20 heures à 160°, distille en majeure partie entre 84° et 86° sous 12° mm; c'est du chlorure de benzylidène. Il reste un léger résidu d'acide benzoïque.

Analyse: Subst. 0,146 g — AgCl: 0,250 g;
% Cl trouvé 42,36; calculé pour C⁶H⁵CHCl²: 44,00 %.

4) 0,161 g NOCl (0,0344 g N) et 0,34 g de chlorure de benzyle ont été abandonnés 15 jours à la lumière.

Constituants gazeux: HCl 25,6 cm³;
NO 27,5 cm³ (0,0172 g N);
N² 9,4 cm³ (0,0117 g N).

En plus du chlorure de benzylidène, on identifie de l'acide benzoïque.

Chlorure de benzylidène: (P. E. 82—84° sous 12 mm).

1) 0,180 g NOCl (0,0385 g N) et 0,30 g de chlorure (excès 35 %) sont chauffés 8 heures à 150° puis 3 heures entre 160° et 170°.

Constituants gazeux: HCl 44,0 cm³; calculé 30,8 cm³;
NO 61,0 cm³; calculé 61,6 cm³.

2) On chauffe 2,17 g NOCl et 2,6 g de chlorure de benzylidène à 150° pendant 9 heures et à 160—170° pendant 8 heures. Par fractionnement du liquide jaune obtenu, on

recueille 1,5 g de produit passant entre 85° et 92° sous 12 mm et 1 g à 93—94°. Cette dernière fraction, hydrolysable quantitativement en acide benzoïque, est du phénylchloroforme pur. La première est souillée de chlorure de benzyldène non transformé.

Phénylchloroforme: (P. E. 94—96° sous 12 mm);

0,072 g NOCl (0,0154 g N) et 0,12 g de phénylchloroforme sont chauffés 10 heures à 190° et 4 heures à 220°.

Composition du gaz: HCl 26,0 cm³; calculé 12,3 cm³;

NO 23,5 cm³ (0,0146 g N); calculé 24,6 cm³.

L'hydrolyse du produit de réaction engendre des acides chloro-benzoïques.

Ethylbenzène: (P. E. 134°—135° sous 750 mm);

1) On chauffe 6 heures à 160° 0,117 g NOCl (0,0250 g N) et 0,1 g d'hydrocarbure.

Composition du gaz: HCl 20,5 cm³;

NO 37,2 cm³ (0,0233 g N); calculé 40,1 cm³;

N² 2,0 cm³ (0,0025 g N).

2) 2,67 g NOCl et 2,30 g d'éthylbenzène sont chauffés 10 heures à 160—170°. Le liquide brun formé, qui renferme un peu d'acide benzoïque et des traces de chlorure d'ammonium, passe à la distillation entre 70° et 110° sous 15 mm.

Par rectification on recueille:

1,5 passant de 82° à 85° sous 15 mm, de monochloréthylbenzène.

Analyse: Subst. 0,171 g — AgCl 0,182 g soit 26,33 % Cl;

calculé pour C⁶H⁵C²H⁴Cl: 25,24 % Cl.

1 g de dichloréthylbenzène passant vers 110°—113°.

Analyse: Subst. 0,209 g — AgCl 0,310 g soit 36,70 % Cl;

calculé pour C⁶H⁵C²H³Cl²: 40,52 % Cl.

3) Une solution de 0,839 g NOCl (0,1795 g N) dans 7,5 g d'éthylbenzène est exposée 3 heures au soleil.

Constituants gazeux: HCl 24,5 cm³;
NO 30,5 cm³ (0,0191 g N);
N² 95,0 cm³ (0,1187 g N).

Le liquide renferme un mélange de dérivés chlorés dans la chaîne.

β Chloréthylbenzène: (Chloro-2-phényl-1-éthane).

1) On chauffe 10 heures à 150°—160° 0,142 g NOCl (0,0304 g N) et 0,20 g de composé chloré (excès 30 %).

Constituants gazeux: HCl 27,7cm³;
NO 37,5 cm³ (0,0235 g N);
N² 4,2 cm³ (0,0052 g N).

2) A la lumière solaire on obtient principalement du dichloréthylbenzène passant entre 113° et 116° sous 15 mm.
Analyse: Subst. 0,2370 g — AgCl 0,376 g soit 39,25 % Cl;
calculé pour C⁶H⁵-C²H³Cl²: 40,52 % Cl.

Diphénylméthane :

1) On chauffe à 160° 0,122 g NOCl et 0,17 g de carbure pendant 10 heures.

Constituants gazeux: HCl 21,5 cm³; calculé 20,8 cm³;
NO 40,8 cm³; calculé 41,7 cm³.

En utilisant quatre molécules de chlorure de nitrosyle par molécule de carbure, on obtient du diphényldichlorométhane qui est identifié par condensation, à la température de 300°, avec du diphénylméthane: il se forme dans ce cas, du tétra-phényléthylène fusible à 220° (39).

2) 0,362 g NOCl (0,0775 g N) et 1 g d'hydrocarbure sont abandonnés quelques jours au soleil.

Produits gazeux formés: NO 34,0 cm³ (0,0212 g N);
N² 33,5 cm³ (0,0418 g N).

Le produit de réaction renferme de petits cristaux qu'on isole par addition de ligroïne et qui, fondant après cristallisation dans ce solvant à 143°, sont identiques à la benzo-phénone-oxime. A partir de 5 g de carbure et 1,45 g de NOCl

on a obtenu, par distillation, des fractions uniquement chlorées:

1,6 g de 137° à 148° sous 12 mm; 0,6 g de 152° à 155° et 2 g de 161° à 163°. Cette dernière fraction correspond au diphenylchlorométhane.

Analyse: Subst. 0,273 g — AgCl: 0,166 g soit 15,1 % Cl;
calculé pour $C^{13}H^{44}Cl$: 17,36 % Cl.

Triphénylméthane :

0,077 g NOCl et 0,15 g de carbure sont chauffés 1 heure à 150°.

Produits gazeux formés: HCl 9,9 cm³; calculé 13,1 cm³;
NO 26,5 cm³; calculé 26,3 cm³.

Le produit de réaction est cristallisé dans la ligroïne: c'est du triphénylchlorométhane fusible à 106°.

Naphtalène :

1) 0,136 g NOCl et 0,16 g d'hydrocarbure (excès 20 %) sont chauffés 9 heures à 160°.

Constituants gazeux: HCl 19,3 cm³; calculé 23,3 cm³;
NO 46,2 cm³; calculé 46,5 cm³.

2) Un essai effectué sur de plus grandes quantités de matière, sans excès d'hydrocarbure, nous a donné à la distillation, du naphtalène inchangé, puis un liquide très chloré passant vers 132°—138° sous 12 mm correspondant à l' α chloronaphtalène souillé de produits polychlorés.

Analyse: Subst. 0,259 g — AgCl 0,271 g soit 25,88 % Cl;
calculé pour $C^{10}H^7Cl$: 21,82 % Cl.

Anthracène :

1) 0,404 g NOCl et 0,30 g d'hydrocarbure (1 molécule pour 4 molécules de chlorure) sont chauffés une heure et demie à 120°.

Constituants gazeux: HCl 62,0 cm³; calculé 60,1 cm³;
NO 135,0 cm³; calculé 138,2 cm³.

Le produit jaune obtenu est du 9—10 dichloranthracène fusible à 209°.

2) La réaction est plus rapide si on dissout l'anthracène dans du tétrachlorure de carbone. En employant deux molécules de chlorure par molécule de carbure il est facile d'isoler par refroidissement, des aiguilles jaunes, fusibles à 102°, de 9-chloranthracène.

3) Avec huit molécules de chlorure par molécule d'anthracène on arrive à des produits polychlorés.

0,701 g NOCl (0,1500 g N) et 0,25 g de carbure sont chauffés 10 heures à 150° puis 7 heures à 200°.

Constituants gazeux: NO 218 cm³; (0,1360 g N);
N² 9,5 cm³; (0,0119 g N).

A l'extrémité du tube de réaction se sont déposées de fines aiguilles fondant vers 270° et donnant la cuve rouge caractéristique de l'anthraquinone.

Le produit principal est extrait au benzène; par cristallisation, on isole du 9—10 dichloranthracène fusible à 209° puis un produit jaune clair fondant vers 150°—155°, cristallisable dans l'alcool auquel il communique une fluorescence bleue. Il s'agit d'un trichloranthracène impur (40).

Analyse: Subst. 0,090 g — AgCl 0,123 g %Cl 33,81;
calculé pour C¹⁴H⁷Cl³: % Cl 37,81.

Fluorène :

0,136 g NOCl et 0,19 g de fluorène sont chauffés 6 heures à 150°.

Constituants gazeux: HCl 29,2 cm³; calculé 23,3 cm³;
NO 47,5 cm³; calculé 46,6 cm³.

On ne peut isoler de produits définis, mais des matières résineuses peu chlorées à hauts poids moléculaires.

Diphényle :

0,194 g NOCl (0,0415 g N) et 0,23 g de diphényle sont chauffés 20 heures à 170° et 2 heures à 220°.

Constituants gazeux: HCl 24,2 cm³; calculé 33,2 cm³;

NO 60,0 cm³ (0,0375 g N); calculé 66,5 cm³;

N² 3,2 cm³ (0,0040 g N).

Le produit de réaction est fortement chloré.

Benzène :

On chauffe 0,212 g NOCl (0,0453 g N) et 1 g de benzène à 220°—230° pendant 5 heures.

Constituants gazeux: HCl 35,5 cm³;

CO² 7,5 cm³;

NO 56,5 cm³; (0,0353 g N);

N² 9,3 cm³; (0,0116 g N).

Le résidu huileux est fortement chloré.

Nitrobenzène :

On chauffe à 150° 0,196 g NOCl (0,0420 g N) et 0,4 g de nitrobenzène. Le peroxyde d'azote libéré disparaît par chauffage ultérieur à 230° pendant 8 heures.

Constituants gazeux: CO² 28,0 cm³;

NO 130,5 cm³; (0,0815 g N);

N² 3,8 cm³; (0,0047 g N).

Le produit de réaction est un liquide chloré.

CHAPITRE DEUXIÈME

Action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures éthyléniques aromatiques

Les nitrosochlorures, formés par addition du chlorure de nitrosyle aux hydrocarbures non saturés à liaisons éthyléniques, ont été entrevus par Bunge dans l'action de l'eau régale sur l'amylène (29); mais les premières descriptions de leurs propriétés se trouvent dans les publications de Tilden concernant le pinène (29).

Les représentants les plus nombreux et les mieux connus de cette classe de composés, appartiennent au groupe des terpènes; ils ont fait l'objet de travaux variés dont les plus importants sont l'œuvre de Bæyer (41) et de Wallach (42).

En série aliphatique, les nitrosochlorures ont été étudiés par différents auteurs qui se sont attachés à établir leur constitution (43); mais en série benzénique ils n'ont pas donné lieu à un examen systématique. Les principaux dérivés aromatiques décrits, sont ceux de l'anéthol (44) et de l'indène (45), du stilbène, du styrolène (10) et de quelques homologues supérieurs de ce dernier (46).

La préparation des nitrosochlorures s'effectue, selon Tilden, en distillant du chlorure de nitrosyle dans une solution chloroformique maintenue à la température de -10° (10). Wallach (30) et la plupart des autres chercheurs ont préconisé l'élaboration de ce réactif, au sein même de l'hydrocarbure, par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le nitrite d'amyle en solution dans l'acide acétique.

chlorure de nitrosyle sur divers composés éthyléniques à différentes températures (50). Nos recherches ont porté sur quelques hydrocarbures benzéniques dérivés de l'éthylène, du propylène et des butylènes. Nous avons pris en considération également quelques produits de substitution du phényléthylène.

Dans la majorité des cas, on constate une addition du chlorure de nitrosyle à la double liaison. Cette réaction qui présente des analogies avec la fixation des halogènes sur ces mêmes composés, dépend de la nature des combinaisons non saturées mises en jeu. Nous n'avons pu préparer le nitrosochlorure du diphenyl-1-1-diméthyléthylène, ni d'ailleurs celui du tétraphényléthylène, ce qui n'a rien de surprenant étant donné que ce dernier hydrocarbure n'additionne pas le brome (51). Dans le même ordre d'idées, nous avons constaté que les produits de substitution du styrolène, dans la chaîne, ne fixent pas le chlorure de nitrosyle à basse température. A température ordinaire et surtout à la lumière solaire, ils donnent naissance, par contre, à des dérivés chlorés et nitrés. L'aptitude réactionnelle de ces composés, mesurée par la vitesse d'addition du brome, décroît en effet, quand on passe du styrolène à ses dérivés ω chloré, ω bromé et ω cyané (52). Nous avons réussi cependant à isoler le nitrosochlorure de l' ω bromostyrolène.

Pour préparer les nitrosochlorures, il est souvent avantageux d'opérer à basse température afin de réduire l'importance des réactions secondaires. Certains hydrocarbures fixent rapidement le chlorure de nitrosyle à la température de -60° , d'autres ne réagissent que vers -30° . Pour l'obtention de la plupart des nitrosochlorures, la température de $+20^{\circ}$ est déjà trop élevée. Le produit de réaction est alors constitué par un liquide jaune, perdant de l'acide chlorhydrique par chauffage. La distillation sous pression réduite fournit, à côté d'une résine noire, un mélange de produits halogénés et nitrés généralement non saturés. Dans certains cas, nous avons identifié des produits d'oxydation tels que aldéhydes, acides et chlorures d'acides.

L'action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures éthyléniques, dépasse le cadre d'une simple réaction d'addi-

tion. Les chlorurations et les oxydations constituent en effet la manifestation des propriétés les plus générales de ce chlorure d'acide. La formation des nitrosochlorures n'est qu'une phase plus ou moins saisissable de l'évolution des mélanges d'hydrocarbures éthyléniques et de chlorure de nitrosyle.

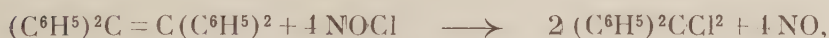
Il convient de signaler ici le comportement particulier de l'éthylène vis-à-vis duquel ce chlorure d'acide exerce principalement une action chlorurante. Tilden et Sudborough (10) n'ont pu, en effet, isoler un dérivé nitrosochloré de cet hydrocarbure, mais ont observé la formation presque exclusive de dichloréthane symétrique.

La chloruration peut être attribuée au chlore de dissociation du chlorure de nitrosyle, mais elle résulte plus généralement d'un ensemble de réactions complexes dans lesquelles ce dernier manifeste simultanément son pouvoir chlorurant et oxydant.

Les exemples suivants illustrent ces considérations: Le tétrachloréthylène et le chlorure de nitrosyle peuvent être mélangés sans réaction apparente à l'obscurité; mais à la température de 150° il se forme quantitativement de l'hexachloréthane suivant le schéma:



Le tétraphényléthylène qui ne réagit qu'à haute température, a un comportement un peu différent. A 200°, il est transformé en diphényldichlorométhane conformément à l'équation:



mais la formation d'acide chlorhydrique montre que la chloruration affecte aussi les noyaux benzéniques.

Le styrolène, par contre, donne lieu à des réactions plus variées. Si, à basse température, il forme un nitrosochlorure, à température ordinaire il est le siège d'une réaction vive libérant une grande quantité d'azote et donnant naissance,

à côté d'une résine non distillable. au dichlorure de styrolène et à l' ω nitrostyrolène. Dans cette réaction il apparaît aussi du chlorure d'ammonium et de l'eau qui proviennent de l'oxydation de l'hydrocarbure.

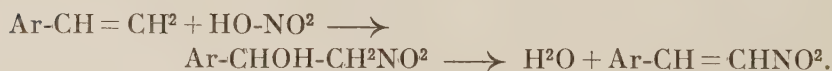
On peut expliquer la formation des dérivés nitrés par l'oxydation des nitroschlorures par l'excès de chlorure de nitrosyle. Le schéma suivant rend compte de l'apparition simultanée de produits chlorés et nitrés:



Et c'est spontanément, à température ordinaire ou pendant la distillation, qu'il y a départ d'acide chlorhydrique et régénération de la double liaison.

En effet dans certains cas, nous avons pu isoler des produits dichlorés et des dérivés à la fois chlorés et nitrés.

Il semblerait plus simple d'interpréter la formation des dérivés nitrés en admettant qu'il se produit une hydrolyse du chlorure de nitrosyle donnant naissance à de l'acide nitreux, puis à de l'acide nitrique réagissant conformément au schéma (53):



Toutefois ce processus, basé sur la formation intermédiaire d'acide nitreux, ne semble pas pouvoir interpréter la nitration à lui seul. La décomposition de l'acide nitreux est, en effet, génératrice d'oxyde azotique. Or dans certaines expériences, nous n'avons dosé que des traces de ce gaz. Ce fait expérimental nous conduit à admettre que la nitration peut se faire directement par le chlorure de nitrosyle.

Les réactions d'oxydation qui provoquent la coupure de la molécule au niveau de la double liaison, s'observent facilement dans le cas d'hydrocarbures du type R-CH=CH-R' . Si on expose au soleil une solution de chlorure de nitrosyle et de phényl-1-propène-1 dans le tétra-

chlorure de carbone, il se forme une huile riche en chlorure de benzoyle. La formation de ce chlorure d'acide s'interprète par le schéma suivant:



Avec le stilbène, dont le nitrosochlorure se forme même dans ces conditions, le chlorure d'acide n'apparaît qu'à l'état de traces. Une oxydation de la molécule de cet hydrocarbure s'observe cependant en chauffant le nitrosochlorure à sa température de fusion. Dans les produits de décomposition on identifie du benzaldéhyde, du chlorure de benzoyle et de l'acide benzoïque, ainsi que du stilbène et du diphényldichloréthane.

La décomposition du nitrosochlorure devient comparable à celle du pseudonitrosite. Comme l'a montré Schmidt (54), ce composé donne naissance, par chauffage, à un mélange de stilbène et de diphényldinitroéthane. Toutefois, ainsi que l'ont signalé Wieland (55) et, plus récemment, Monti (56), il se produit en outre une oxydation de l'hydrocarbure à l'état d'aldéhyde et d'acide benzoïques.

L'oxydation des hydrocarbures par le chlorure de nitrosyle peut donc conduire indirectement à des dérivés dichlorés conformément au schéma:



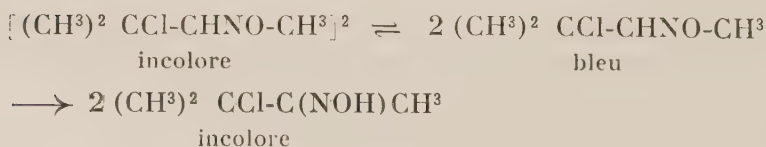
Les nitrosochlorures que nous avons préparés sont des prismes incolores dont la décomposition s'observe généralement dès la température de fusion. Abandonnés en tubes scellés, ils s'altèrent peu à peu; cependant certains d'entre eux se distinguent par une stabilité remarquable qui permet de les préparer même à température ordinaire. Ils forment des solutions incolores avec les solvants organiques, mais leur purification par cristallisation ne peut s'effectuer

qu'avec de grandes pertes. Ils donnent généralement la réaction colorée de Liebermann en présence de phénol et d'acide sulfurique concentré (57). Chauffés dans l'alcool ou dans l'acide chlorhydrique, ils donnent naissance, entre autres, à du chlorhydrate d'hydroxylamine et, par action de la potasse alcoolique ils perdent tout leur chlore sous forme de chlorure. Au cours de cette réaction il apparaît également une petite quantité de nitrite.

La cryoscopie de leurs solutions dans le benzène ou le dioxane donne, pour les masses moléculaires, des valeurs 1,3 à 1,8 fois plus grandes que celles qui correspondraient à des molécules simples. Ces résultats sont comparables à ceux qu'ont trouvés Bæyer (41) et Wallach (42) pour les nitrosochlorures des terpènes. Ces auteurs ont admis que les nitrosochlorures sont des composés nitrosés bimoléculaires, capables de se dédoubler et de s'isomériser en oximes chlorées.

A l'appui de cette hypothèse, Wallach cite l'exemple suivant: (58) le nitrosochlorure du pinol, bimoléculaire (masse moléculaire mesurée 370, calculée 435) et fusible à 116°, forme des solutions bleues. Spontanément ou sous l'action d'une solution d'acide chlorhydrique dans l'acétate d'éthyle, il se transforme en isonitrosochlorure monomoléculaire (masse moléculaire mesurée 238, calculée 217,5) fusible à 130°, qui donne les mêmes nitrolamines que le produit de départ.

Schmidt, en série aliphatique, a donné un exemple analogue (43). Il a montré que le nitrosochlorure du triméthyléthylène, fusible à 75° en donnant un liquide bleu, se transforme peu à peu, à cette température, en oxime fusible à 50° et ne donnant plus la réaction de Liebermann. Il explique cette évolution par le schéma:



Les nitrolamines que nous avons préparées par action de la pipéridine sur les nitrosochlorures, en milieu benzénique, sont des produits cristallisés incolores. Elles fournissent, par hydrolyse, de l'hydroxylamine, mais ne donnent pas la réaction de Liebermann. On doit les considérer comme des oximes. Par cryoscopie de certaines d'entre elles, nous avons observé une association moléculaire comparable à celle présentée par les nitrosochlorures. En faisant réagir du méthylate de sodium sur les nitrosochlorures, on obtient par échange du chlore contre un reste $-OCH^3$, des dérivés méthoxylés qui présentent également les mêmes anomalies de masses moléculaires, quoique leur constitution d'oxime ne fasse aucun doute. Nous avons pu, en effet, établir celle-ci dans le cas du stilbène dont le dérivé s'est révélé identique à l'oxime de l'éther méthylique de la benzoïne (59).

Quoique les mesures des masses moléculaires ne donnent pas de valeurs exactes, les conclusions des auteurs cités plus haut, qui considèrent les nitrosochlorures comme des composés bimoléculaires, sont principalement basées sur le fait qu'il est possible d'observer des formes colorées caractéristiques des combinaisons nitrosées vraies, et d'isoler les oximes isomères.

Avec les nitrosochlorures aromatiques, nous n'avons pas observé ces particularités. Cependant, la comparaison des mesures de leurs masses moléculaires et l'analogie de leurs propriétés chimiques, incitent à attribuer à ces composés une constitution semblable à celle qui a été proposée pour les nitrosochlorures aliphatiques et terpéniques.

Nous ferons remarquer que la cryoscopie ne constitue pas un moyen sûr pour établir la grandeur moléculaire puisque nous avons trouvé des anomalies comparables pour les nitrosochlorures, les dérivés méthoxylés et les nitrolamines.

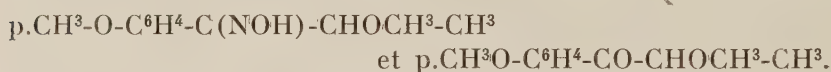
Il est généralement admis que lors de l'addition du chlorure de nitrosyle aux hydrocarbures éthyléniques aliphatiques ou hydroaromatiques, le chlore se fixe sur l'atome de carbone le moins hydrogéné ou ne possédant plus

d'atomes d'hydrogène —(60). Cette constitution permet seule, dans le cas d'hydrocarbure de formule $(R^1R^2)C=CHR^3$, d'expliquer l'isomérisation en oxime.

Wallach, d'autre part, assigne aux nitrosochlorures des hydrocarbures aromatiques du type $Ar-CH=CH-CH^3$ la structure $Ar-CHNO-CHCl-CH^3$ (44) par analogie avec les pseudonitrosites qui donnent naissance aux dérivés nitrés en position 2, sous l'influence des alcalis, conformément au schéma:



Par action du méthylate de sodium sur le nitrosochlorure de l'anéthol, cet auteur a obtenu une oxime et, par hydrolyse de celle-ci une cétone, qu'il formule respectivement:



Or l'oxydation de cette cétone fournit principalement de l'anisaldéhyde et non de l'acide anisique, ce que ne laisse pas prévoir la formule précédente. Se basant sur cette remarque, Straus et Ekhard (45) envisagent comme plus probable la formule $p.CH^3O-C^6H^4-CHOCH^3-CO-CH^3$ et par suite, pour le nitrosochlorure, la structure $[p.CH^3O-C^6H^4-CHCl-CHNO-CH^3]^2$.

Nous adopterons cette façon de voir puisque, dans des cas analogues, elle nous permet d'interpréter la formation de dérivés nitrés en position 2 par rapport au radical aryle de nos hydrocarbures.

Lors de l'addition du chlorure de nitrosyle aux hydrocarbures aromatiques du type $(R^1R^2)C=CH^2$ ou $(R^1R^2)C=CHR^3$, le radical $-NO$ se fixe sur l'atome de carbone hydrogéné, ce qui permet la formation d'oximes. Pour les hydrocarbures du type $R-CH=CH^2$ ou $R^1-CH=CH-R^2$, on peut considérer que le groupe $-NO$ se fixe sur l'atome de carbone le plus éloigné du radical cyclique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous examinerons pour les différents composés éthyléniques l'action du chlorure de nitrosyle à température ordinaire et la méthode de préparation des nitrosochlorures. Ceux-ci sont généralement obtenus en milieu chloroformique soit en engageant des quantités équimoléculaires de réactifs, soit en employant un excès de 10 à 20 pour cent de chlorure de nitrosyle.

Nous avons réuni dans le tableau ci-après quelques résultats expérimentaux qui donnent une idée de l'importance des réactions d'oxydation d'après les quantités d'oxyde azotique et d'azote formées. Les chiffres de la colonne X indiquent la proportion de chlorure de nitrosyle ainsi réduit à l'état d'azote ou d'oxyde azotique, pour des essais faits à la lumière solaire.

Phényléthène (Styrolène)

1) Nitrosochlorure

On introduit 1,4 g de chlorure de nitrosyle dans une solution de 1,9 g de styrolène dans 2 cm³ de chloroforme, refroidie à —30°. La solution brune devient peu à peu orangée en même temps qu'un dégagement gazeux se produit. Au bout d'une heure, on ajoute à la pâte cristalline obtenue 8 cm³ d'alcool froid et essore les aiguilles incolores fondant, comme l'indique Tilden (10), à 97° (1 g). Par cristallisation dans le benzène on obtient un produit qui fond à 102°5 en se décomposant.

Analyse: Subst. 0,1370 g, N² 9,6 cm³ à 20° sous 750 mm, soit 8,05 % N;

Subst. 0,0640 g, AgCl 0,0535 g, soit 20,68 % Cl;
calculé pour C⁶H⁵ONCl: 8,26 % N et 20,92 % Cl.

I Hydrocarbures ou dérivés	II Quantités mises en jeu (¹)	III Poids de NOCl	IV Poids d'azote corres- pondant	V Tempér. du mélange	VI Durée de l'expé- rience	VII Volume NO à O° et 760 ^{m/m}	VIII Volume N² à O° et 760 ^{m/m}	IX Poids d'azote corresp. à N ₂ +N ² dosés	X Rapport IX IV
	g	g	g	degrés C		cm³	cm³	g	
Styrolène	2,7	1,70	0,364	25 à 30	15 min.	—	130	0,162	0,45
id.	2,0	1,13	0,242	—20	2 hres	—	61,5	0,077	0,32
α Chlorostyrolène	2,6	1,22	0,261	25 à 30	2 hres	33,0	118,0	0,168	0,64
ω Chlorostyrolène	2,4	1,15	0,246	25 à 30	5—6 hres	—	111	0,139	0,56
ω Bromostyrolène	4,5	1,60	0,342	15 à 20	1 jour	—	164,5	0,206	0,60
ω Nitrostyrolène	2,0	1,13	0,242	10 à 15	10 jours	—	132	0,165	0,68
Cinnamotrile	3,0	1,80	0,385	15 à 20	15 jours	28,0	170	0,230	0,60
Phényl-2-propène-1	1,45	0,91	0,195	25 à 30	1 hre	13,2	75,7	0,103	0,53
Phényl-1-propène-1	1,30	0,725	0,155	25 à 30	1 hres	—	67,0	0,084	0,54
p-tolyléthylène	2,0	1,15	0,246	20 à 25	20 min.	3,0	67,0	0,086	0,35
Stilbène	1,75	0,75	0,160	15 à 20	2 hres	3,0	27,5	0,036	0,22
Diphényl-1-1-éthène	2,7	1,0	0,214	25 à 30	2 hres	68,0	94,0	0,160	0,75
Phényl-1-méthyl-2-propène-1	2,3	1,16	0,248	25 à 30	20 min.	—	73,5	0,092	0,37
Phényl-2-butène-2	2,2	1,06	0,227	20 à 25	30 min.	6,0	90,5	0,117	0,52
Diphényl-1-1-propène-1	2,0	0,85	0,182	20 à 25	1 hre	68,0	78,5	0,141	0,77

(¹) Dissoutes dans 10 à 20 cm³ de tétrachlorure de carbone ou de chloroforme.

Masse moléculaire: Subst. 0,093 g, solvant (dioxane) 11,81 g
 Δ t: 0° 130;

Masse moléculaire trouvée 272, calculée 169,5.

Abandonné en tube scellé, le nitrosochlorure jaunit en l'espace d'un mois et finit par former une masse noire résineuse.

2) Nitrolpipéridine

A 0,5 g de nitrosochlorure dissous dans 10 cm³ de benzène, on ajoute 1 g de pipéridine; on filtre le chlorhydrate de la base après un chauffage de quelques minutes au bain-marie. La solution benzénique est agitée avec de l'acide acétique dilué. La nitrolamine précipite par addition d'ammoniaque à la solution aqueuse; cristallisée dans un mélange de ligroïne et de benzène, elle apparaît sous forme de paillettes incolores fondant à 136°.

Analyse: Subst. 0,1050 g; N² 12,0 cm³ à 22° sous 748 mm, soit 13,02 % N;
calculé pour C¹³H¹⁸ON²: 12,85 % N.

Détermination de la masse moléculaire:

a) par cryoscopie dans le benzène: Subst. 0,0776 g, solvant 9,725 g, Δ t : 0° 130, M. trouvée 313;

b) par neutralisation: Subst. 0,1880 g, HCl 0,1n 8,30 cm³, M. trouvée 226,5.

Calculée pour C¹³H¹⁸ON²: 218,1.

3) Si on fait réagir le chlorure de nitrosyle sur le styrène sans utiliser de mélange réfrigérant, on obtient une huile jaune. Après lavage et dessiccation on la distille sous pression réduite, et recueille un liquide jaune; la plus grande partie du produit reste sous forme de résine noire azotée renfermant un peu de chlorure d'ammonium.

Les deux tiers du liquide passent entre 105° et 125° sous 15 mm. Vers 140° il distille un produit jaune qui cristallise en partie; purifié dans la ligroïne, il fond à 57°; c'est l'ω nitrostyrolène.

Dix grammes de la fraction 105°—125° fournissent après rectification 4 g d'un liquide à peine jaune passant entre 112° et 115°. Ce produit, presque exempt d'azote, possède les propriétés du dichloro-1-2-phényl-1-éthane.

Analyse: Subst. 0,2090 g, AgCl 0,3125 g, soit 36,94 % Cl;
calculé pour $C^8H^8Cl^2$: 40,52 % Cl.

Chloro-1-phényl-1-éthène (α chlorostyrolène)

Ce composé, préparé par action du pentachlorure de phosphore sur l'acétophénone, bout à 69°—70° sous 12 mm (61).

A basse température il ne forme pas de nitrosochlorure; par contre, à température ordinaire et surtout au soleil, il engendre des produits chlorés et nitrés.

Par distillation de l'huile jaune obtenue à partir de 9,5 g d' α chlorostyrolène et d'un excès de chlorure de nitrosyle, on recueille, entre 100° et 150° sous 15 mm, 12 g de liquide.

En rectifiant on isole deux fractions principales:

4 grammes d'un liquide jaune pâle entre 123° et 126°,

2 grammes d'un liquide jaune d'or de 148° à 149°.

La première fraction, souillée par le produit jaune, possède les propriétés du phényltrichloréthylène de Biltz (51).

Analyse: Subst. 0,1550 g, AgCl 0,2900 g, soit 46,29 % Cl.

Calculé pour $C^6H^5C^2Cl^3$: 51,30 % Cl.

Subst. 0,4070 g, N^2 3,8 cm³ à 22° sous 748 mm,
soit 1,05 % N.

Le second produit abandonne tout son chlore par action de la potasse en solution dans l'alcool dilué, en engendrant du benzoate et du nitrite. Il est à considérer comme un nitrodichlorostyrolène.

Analyse: Subst. 0,4815 g, N^2 25,5 cm³ à 20° sous 750 mm,
soit 6,10 % N;

0,1893 g, AgCl 0,2485 g, soit 32,44 % Cl;

0,0398 g, CO² 0,0656 g, soit 44,95 % C;

H²O 0,010 g, soit 2,81 % H.

Calculé pour $C^6H^5C^2O^2NCl^2$: 44,02 % C; 2,31 % H; 32,53 % Cl
et 6,42 % N.

Chloro-2-phényl-1-éthène (ω chlorostyrolène)

On prépare ce produit par décomposition, au moyen du carbonate de sodium, de l'acide dichlorodihydrocinnamique (51). P. E. 80° sous 13 mm. Ce composé, qui ne réagit pas à basse température avec le chlorure de nitrosyle, subit une chloruration et une nitration à température ordinaire comme l' α chlorostyrolène.

Mais quelquefois on peut isoler dans ces conditions, avec un rendement très faible, un produit cristallisé qui se décompose vers 118° et possède les propriétés d'un nitrosochlorure.

Analyse: Subst. 0,1205 g, AgCl 0,1615 g, soit 33,16 % Cl;

0,2070 g, N^2 $13,5\text{ cm}^3$ à 23° sous 745 mm, soit 7,37 % N;

calculé pour $C^8H^7ONCl^2$: 34,8 % Cl et 6,87 % N.

Par distillation des liquides résiduaux on obtient une huile jaune et une résine noire. En fractionnant 24 g d'huile on recueille finalement sous 15 mm:

3 g de 110° à 125° titrant 36,71 % Cl;

2,5 g de 125° à 130° titrant 42,77 % Cl;

11 g de 130° à 140° titrant 39,31 % Cl et 3,78 % N;

4 g de 140° à 150° titrant 34,95 % Cl et 5,09 % N.

Ces liquides ont des propriétés voisines de celles des produits obtenus avec l' α chlorostyrolène, mais n'ont pu être purifiés par distillation.

Bromo-2-phényl-1-éthène (ω bromostyrolène)

Ce composé est préparé comme le dérivé chloré correspondant P. E. 98° sous 13 mm (62).

1) *Nitrosochlorure*. — On abandonne 15 à 20 heures entre 0° et 10° un mélange de 2 g NOCl et 4 cm^3 de bromostyrolène dans 4 cm^3 de tétrachlorure de carbone; les aiguilles incolores obtenues (1 g) cristallisées dans la ligroïne, fondent à 99° — 100° et se décomposent lentement vers 120° .

Analyse: Subst. 0,2050 g, N² 10,0 cm³ à 23° sous 752 mm, soit 5,55 % N;

Subst. 0,0382 g, CO² 0,0540 g, soit 38,55 % C
H²O 0,0095 g, soit 2,78 % H.

Calculé pour C⁸H⁷ONClBr: 38,63 % C 2,84 % H et 5,64 % N.

Subst. 0,1555 g, AgCl + AgBr 0,2100 g (calculé 0,2073 g).

Masse moléculaire:

Subst. 0,1900 g, solvant (benzène) 9,467 g, Δ t: 0° 230;
M trouvée 445, calculée 248,5.

Par action de la pipéridine, il se forme un précipité qui renferme du bromhydrate à côté du chlorhydrate de cette base. La nitrolamine obtenue, cristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne, prend l'aspect d'aiguilles incolores fusibles à 164°, et est exempte d'halogène. Elle ne donne pas d'hydroxylamine par hydrolyse; on n'est donc pas en présence de la nitrolpipéridine du bromostyrolène mais d'un dérivé qui résulte de la perte ultérieure d'acide bromhydrique. Il doit être considéré comme la nitrolamine du phénylacétylène, hydrocarbure dont aucun produit d'addition avec le chlorure de nitrosyle n'a pu, jusqu'à présent être préparé.

Analyse: Subst. 0,1005 g, N² 11,7 cm³ à 22° sous 745 mm, soit 13,20 % N;

Subst. 0,0354 g, CO² 0,0935 g, soit 72,04 % C;
H²O 0,0241 g, soit 7,62 % H;

calculé pour C¹³H¹⁶ON²: 72,19 % C, 7,45 % H et 12,97 % N.

Masse moléculaire:

Subst. 0,1035 g; solvant (benzène) 10,00 g, Δ t : 0° 200;
M trouvée 264; calculée 216,1.

2) Par distillation des huiles résiduelles on recueille principalement sous 15 mm deux fractions d'égale importance, chlorées, bromées et nitrées, l'une de 150° à 155° titrant 4,2 % N, 11,9 % Cl et 21,8 % Br, l'autre de 155° à 160° titrant 6,3 % N.

Le résidu de distillation est une résine riche en acide benzoïque.

Nitro-2-phényl-1-éthène (ω nitrostyrolène)

On utilise le produit préparé par action du benzaldéhyde sur le nitrométhane (63). Comme l'a indiqué Tilden (10), on ne peut obtenir de nitrosochlorure. Par distillation des produits de réaction on recueille sous 12 mm, vers 90°, du chlorure de benzoyle, puis de 135° à 145° la majeure partie du liquide renfermant en moyenne 7,4 % N et 27 % de chlore, mais qu'on ne peut séparer en constituants définis.

Cinnamonitrile (ω cyanostyrolène)

Le nitrile, préparé par action du sylfocyanure de plomb sur l'acide cinnamique à 250°, bout à 132°—135° sous 16 mm (64).

Il ne forme pas de nitrosochlorure et ne réagit que lentement avec le chlorure de nitrosyle même à la lumière solaire. Les produits de réaction renferment principalement du nitrile de l'acide dichlorodihydrocinnamique passant entre 147° et 150° sous 12 mm, mais souillé d'un liquide jaune d'or moins volatil et plus riche en azote.

Analyse: Subst. 0,2210 g, AgCl 0,2790 g, soit 30,81 % Cl;

Subst. 0,2270 g, N² 16,5 cm³ à 23° sous 740 mm, soit 8,16 % N;

calculée pour C⁹H⁷NCI²: 7,00 % N et 35,50 % Cl.

Ces produits, chauffés avec de la potasse alcoolique, sont hydrolysés: il se dégage de l'ammoniac et on perçoit une forte odeur rappelant celle du phénylacétylène. La solution alcaline renferme du benzoate et du nitrite.

Paratolyléthène (paraméthylstyrolène)

Le carbure est préparé, d'après les indications de von Auwers (65), par décomposition au moyen de carbonate de

sodium, de l'acide bromodihydro-paraméthylcinnamique. Il bout à 61°—62° sous 12 mm.

1) *Nitrosochlorure*. — Klages n'a pu obtenir ce composé au moyen de nitrite d'éthyle et d'acide chlorhydrique à 0° c (46). Par contre nous l'avons préparé aisément, avec un rendement de 80 pour cent, en opérant à —60°, température à laquelle il précipite en quelques instants. Essoré après addition de ligroïne et cristallisé dans ce solvant, il fond à 101°—102° mais ne peut être conservé plus d'un mois.

Analyse: Subst. 0,2070 g, AgCl 0,1610 g, soit 19,24 % Cl;

Subst. 0,1910 g, N² 12,6 cm³ à 20° sous 748 mm, soit 7,56 % N.

Calculé pour C⁹H¹⁰ONCl: 19,32 % Cl et 7,63 % N.

Détermination de la masse moléculaire dans le benzène:

Subst. 0,096 g; solvant 12,63 g; Δt : 0° 125; M trouvée 310; calculée 183,5.

La nitroloppipéridine cristallisée dans un mélange de ligroïne et de benzène fond à 163,5°.

Analyse: Subst. 0,1560 g, N² 15,60 cm³ à 17° et 752 mm, soit 11,65 % N;

calculé pour C¹⁴H²⁰ON²: 12,07 % N.

2) Les produits de réaction à température ordinaire possèdent une forte odeur d'anis. Après lavage avec une solution de soude caustique très diluée, ils sont distillés sous pression réduite. On recueille principalement entre 100° et 110° sous 13 mm le chloro-2-paratolyl-1-éthène (66) souillé de produits azotés. Par neutralisation de la solution sodique on obtient de l'acide paratoluique fusible à 178°.

Phényl-2-propène-1 (α méthylstyrolène)

Du phényldiméthylcarbinol obtenu par action de l'acétone sur le bromure de phénylmagnésium (67) est saturé de gaz chlorhydrique à 0°. Le dérivé chloré formé est alors chauffé

à 120° pendant 5 heures avec un excès de pyridine (68). L'hydrocarbure obtenu présente les constantes suivantes: P. E. 52° sous 14 mm; P. F. —28,5° $n_D^{19,5}$: 1,5397.

1) Le nitrosochlorure se prépare en milieu chloroformique à —40° et est essoré après addition de ligroïne qui l'insolubilise (rendement 20 %). Cristallisé dans ce solvant il fond à 89° et s'altère en l'espace de quelques jours.

Analyse: Subst. 0,2710 g, N² 17,7 cm³ à 19° sous 745 mm, soit 7,49 % N;

Subst. 0,2620 g, AgCl 0,2025 g, soit 19,12 % Cl;
calculé pour C⁹H¹⁰ONCl: 7,63 % N et 19,32 % Cl.

La nitrolpipéridine forme des aiguilles incolores fusibles à 122°.

Analyse: Subst. 0,1595 g, N² 16,4 cm³ à 20° sous 751 mm, soit 11,84 % N;

calculé pour C¹⁴H²⁰ON²: 12,07 % N.

2) En distillant les produits liquides on obtient principalement du chloro-1-phényl-2-propène-1 passant entre 100° et 110° sous 15 mm (69) teinté de jaune par des produits nitrés.

Analyse: Subst. 0,2970 g, AgCl 0,2630 g, soit 21,91 % Cl;
calculé pour C⁹H⁹Cl: 23,25 % Cl.

Subst. 0,2100 g, N² 2,8 cm³ à 20° sous 748 mm, soit 1,53 % N.

Phényl-1-propène-1 (ω méthylstyrolène)

Ce carbure est préparé comme le précédent, mais à partir du benzaldéhyde et du bromure d'éthylmagnésium. P. E. 62°—63° sous 12 mm; n_D^{20} : 1,5455.

1) Le nitrosochlorure se prépare plus aisément (rendement 35 à 40 %); cristallisé dans un mélange de ligroïne et de benzène, il forme des aiguilles incolores fusibles à 129° et stables pendant plusieurs années.

Analyse: Subst. 0,0800 g, N² 5,5 cm³ à 20° sous 745 mm, 7,74 % N;

Subst. 0,1990 g, AgCl 0,1560 g, soit 19,39 % Cl; calculé pour C⁹H¹⁰ONCl: 7,63 % N et 19,32 % Cl.

Subst. 0,179 g, solvant (benzène) 11,96 g, Δ t: 0° 270.

Masse moléculaire trouvée 282,5; calculée 183,5.

Nitrolpipéridine: paillettes incolores fusibles à 115°.

2) Si on fait réagir le chlorure de nitrosyle et l'hydrocarbure en solution dans le tétrachlorure de carbone, à la lumière diffuse à température ordinaire, on obtient une faible quantité de nitrosochlorure; mais, en plein soleil, la réaction est vive et il ne se forme aucun produit solide. Le liquide renferme du chlorure de benzoyle, de l'acide benzoïque et des produits chlorés souillés de produits nitrés passant à la distillation entre 125° et 150° sous 15 mm et renfermant en moyenne 25 % de chlore.

Diphényl-1-2-éthène (Stilbène)

1) Le nitrosochlorure est obtenu avec un rendement de 70 % aussi bien à température ordinaire qu'au voisinage de —10°. Il est stable, mais ne peut cependant être cristallisé dans les solvants sans altération; il fond à 137° (10).

Détermination de la masse moléculaire dans le dioxane:

Subst. 0,088 g, solvant 10,00 g, Δ t: 0° 125; M trouvée 317; calculée 245,5.

La décomposition à 150° de 2,90 g de nitrosochlorure engendre 90 cm³ d'acide chlorhydrique, 80 cm³ d'oxyde azotique et 46 cm³ d'azote. A l'extrémité non chauffée du tube de réaction se sont condensées quelques gouttes de benzaldéhyde; le résidu brun possède l'odeur du chlorure de benzoyle et renferme de l'acide benzoïque; en le cristallisant dans l'alcool on isole 1 g de stilbène ainsi que du diphényldichloréthane symétrique fusible à 190°.

2) Nitrolpipéridine: aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool méthylique et fusibles à 155°.

Analyse: Subst. 0,1360 g, N² 11,3 cm³ à 22° sous 750 mm, soit 9,49 % N;

calculé pour C¹⁹H²²ON²: 9,52 % N.

3) Oxime de l'éther méthylique de la benzoïne.

On dissout du nitrosochlorure dans une solution chaude de méthylate de sodium puis on dilue abondamment avec de l'eau et neutralise par un acide dilué; il se forme peu à peu des aiguilles incolores qu'on cristallise dans l'alcool dilué et qui fondent à 132° (59).

Analyse: Subst. 0,1925 g, N² 9,20 cm³ à 20° sous 747 mm, soit 5,47 % N;

calculé pour C¹⁵H¹⁵O²N: 5,81 % N.

Subst. 0,088 g, solvant (benzène) 9,94 g, Δ t: 0° 155.

Masse moléculaire trouvée 291,5; calculée 241,1.

Diphényl-1-1-éthène

On prépare cet hydrocarbure d'après la méthode de Kaufmann (70) par action du gaz chlorhydrique sur le méthyldiphénylcarbinol. Il bout à 140°—142° sous 12 mm.

1) Le nitrosochlorure se prépare comme celui du phényl-2-propène-1 (rendement 40 %).

Il fond à 95° et ne peut être conservé sans altération.

Analyse: Subst. 0,2050 g, N² 9,5 cm³ à 19° sous 750 mm, soit 5,35 % N;

0,2655 g, AgCl 0,1610 g, soit 15,00 % Cl;

calculé pour C¹⁴H¹²ONCl: 5,71 % N et 14,44 % Cl.

Subst. 0,1625 g, solvant (benzène) 11,93 g, Δ t: 0° 180.

Masse moléculaire trouvée 385; calculée 245,5.

2) La nitrolpipéridine n'est pas extraite de la solution benzénique par l'acide acétique, aussi il convient de débarrasser le benzène de l'excès de pipéridine par lavage et d'évaporer le solvant. On obtient une poudre blanche qu'on cristallise dans la ligroïne. P. F. 131°.

Analyse: Subst. 0,1615 g, N² 13,2 cm³ à 22° sous 743 mm, soit 9,25 % N;

calculée pour C¹⁹H²²ON²: 9,52 % N.

3) Méthoxydiphénylacétaldoxime.

Par action du méthylate de sodium sur le nitrosochlorure on obtient, comme dans le cas du stilbène, des aiguilles incolores peu solubles dans la ligroïne et fusibles à 115°—116°.

Analyse: Subst. 0,1700 g, N² 8,70 cm³ à 19° sous 735 mm, soit 5,78 % N;

calculé pour C¹⁵H¹⁵O²N: 5,81 % N.

Subst. 0,1150 g, solvant (benzène) 10,41 g, Δ t: 0° 160.

Masse moléculaire trouvée 352; calculée 241,1.

4) Pour préparer le nitrosochlorure il est nécessaire d'opérer à une température inférieure à —20°. Au-dessus on n'obtient qu'une huile jaune. La distillation permet de séparer un liquide jaune bouillant entre 150° et 180° sous 12 mm, d'une résine noire. Celle-ci abandonne peu à peu des cristaux jaunes qui, après purification dans la ligroïne, fondent à 86° et sont identiques au nitro-2-diphényl-1-1-éthène (71).

Le liquide jaune est un mélange de dérivés monochloré et mononitré du carbure; il renferme en moyenne 9 % de chlore et 3 % d'azote. Le chloro-2-diphényl-1-1-éthène est identifié par chauffage avec de la potasse caustique qui engendre du tolane (72).

Phényl-2-butène-2

Cet hydrocarbure est préparé en appliquant au méthyl-

éthylphénylcarbinol le mode opératoire décrit pour le phényl-2-propène-1 (68). Il bout à 81° sous 17 mm.

1) *Nitrosochlorure*. — On opère en milieu chloroformique à —40°; l'huile verdâtre obtenue est concentrée et additionnée de ligroïne: il cristallise un produit incolore fusible à 101° en se décomposant lentement (rendement 10 %) *).

Analyse: Subst. 0,1700 g, N² 10,3 cm³ à 21° sous 745 mm, soit 6,92 % N;

Subst. 0,1820 g, AgCl 0,1330 g, soit 18,08 % Cl;

calculé pour C¹⁰H¹²ONCl: 7,09 % N et 17,95 % Cl.

Détermination de la masse moléculaire dans le benzène:

Subst. 0,2010 g, solvant 6,70 g, Δ t: 0° 420,

M. trouvée 364; calculée 197,6.

La nitrolpipéridine cristallisée dans la ligroïne fond à 148°.

Analyse: Subst. 0,1415 g, N² 13,5 cm³ à 19° sous 751 mm, soit 11,06 %;

calculé pour C¹⁵H²²ON²: 11,38 % N.

2) En opérant à température ordinaire on obtient une huile jaune, mélange de produits chlorés et nitrés, distillant entre 115° et 120° sous 12 mm.

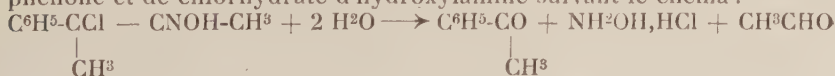
Analyse: Subst. 0,3610 g, N² 18,0 cm³ à 19° sous 745 mm, soit 5,71 % N;

Subst. 0,2395 g, AgCl 0,1745 g, soit 18,02 % Cl.

Phényl-1-méthyl-2-propène-1

Le phénylisopropylcarbinol (73) préparé par action du bromure d'isopropylmagnésium sur le benzaldéhyde, est

*) Une partie du nitrosochlorure reste en solution; si on abandonne le filtrat 1 mois en tube scellé, il se forme une notable quantité d'acétophénone et de chlorhydrate d'hydroxylamine suivant le schéma:



saturé de gaz chlorhydrique à 0°, puis soumis à un chauffage prolongé avec de la pyridine à 140°; l'hydrocarbure obtenu bout à 73°—75° sous 13 mm.

Le nitrosochlorure qui se forme en quelques instants à —40° est essoré après addition d'un mélange de ligroïne et d'alcool (rendement 60 %): Aiguilles incolores fusibles à 121,5°. Lorsqu'on opère à température ordinaire, la réaction est vive, mais le nitrosochlorure se forme avec un rendement presque aussi grand qu'à basse température.

Analyse: Subst. 0,2070 g, N² 12,7 cm³ à 20° sous 750 mm, soit 7,05 % N;

calculé pour C¹⁰H¹² ONCl: 7,09 % N.

Subst. 0,1340 g, solvant (benzène) 7,24 g, Δ t: 0° 315.

Masse moléculaire trouvée 299; calculée 197,6.

La nitrolpipéridine cristallisée dans un mélange de ligroïne et de benzène fond à 163°.

Analyse: Subst. 0,1523 g, N² 15,40 cm³ à 23° sous 748 mm, soit 11,46 % N;

calculé pour C¹⁵H²²ON²: 11,38 % N.

Diphényl-1-1-propène-1

On prépare cet hydrocarbure suivant les indications de Klages (68), au moyen de benzophénone et de bromure d'éthylmagnésium, en appliquant le mode opératoire décrit pour le phényl-2-propène-1. P. F. 51°; P. E. 172° sous 15 mm.

Cet hydrocarbure ne réagit avec le chlorure de nitrosyle qu'au-dessus de 0°. Le produit de réaction, additionné de ligroïne, abandonne des cristaux incolores fusibles à 103°, qui ne possèdent pas les propriétés des nitrosochlorures, mais constituent un dérivé chloronitré.

Analyse: Subst. 0,2340 g, N² 10,7 cm³ à 20° sous 745 mm, soit 5,22 % N;

Subst. 0,2405 g, AgCl 0,1260 g, soit 12,96 % Cl;

Calculé pour C¹⁵H¹⁴O²NCl: 5,12 % N et 12,91 % Cl.

Détermination de la masse moléculaire dans le benzène:

Subst. 0,2275 g, solvant 8,23 g, Δt : 0° 520;

M trouvée 271; calculée 274,6.

Par distillation des liquides résiduaux, on obtient des huiles jaunes chlorées et nitrées: en rectifiant on finit par isoler une fraction presque incolore passant entre 162° et 164° sous 15 mm, au sein de laquelle se forment peu à peu des cristaux fusibles à 39°—40° de chloro-2-diphényl-1-1-propène-1.

Analyse: Subst. 0,2075 g, AgCl 0,1295 g, soit 15,44 % Cl;

calculé pour $C^{15}H^{13}Cl$: 15,52 % Cl.

Tétraphényléthylène

On obtient aisément cet hydrocarbure en condensant à 300° le diphényldichlorométhane avec le diphénylméthane (39).

On chauffe à 200° un mélange de tétraphényléthylène et de chlorure de nitrosyle dans les proportions d'une molécule d'hydrocarbure pour quatre molécules de chlorure. Par distillation du liquide brun obtenu, on sépare entre 165° et 170° sous 12 mm du diphényldichlorométhane.

CHAPITRE TROISIÈME

Action du chlorure de nitrosyle sur les nitriles aromatiques

La faculté que possède le chlorure de nitrosyle de donner naissance à des dérivés chlorés constitue vraisemblablement son mode d'action le plus général.

Cependant, à l'égard de certaines molécules, il se comporte aussi comme un agent de nitrosation et permet la substitution d'un atome d'hydrogène par le radical nitrosyle (7).

Nous étudierons dans ce chapitre les conditions de la nitrosation du groupe $-\text{CH}_2-$ des nitriles aromatiques $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CN}$. Cette réaction, conforme au schéma suivant, constitue un mode d'obtention des oximes des nitriles α cétoniques (74),



La nitrosation d'un groupe $-\text{CH}_2-$ peut être réalisée quand, dans le voisinage immédiat de celui-ci, se trouvent des groupements fonctionnels tels que $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}-$, $-\text{CN}$, qui rendent mobiles ses atomes d'hydrogène (75). Le radical phényle a une influence plus faible, mais introduit dans une molécule qui possède par ailleurs un de ces groupements, il contribue à en accroître l'aptitude réactionnelle.

Beaucoup de chercheurs ont réussi à préparer un grand nombre d'oximes par l'emploi de l'acide nitreux (76) ou de ses esters en présence soit d'alcoolate de sodium (77) soit d'acide chlorhydrique (78). L'utilisation du chlorure de nitrosyle pour effectuer la synthèse de ces composés a été

préconisée par Tilden et Forster (13) puis par Whiteley (79) qui ont préparé par cette voie l'isonitrosomalonamide. Rheinboldt et Schmitz-Dumont d'une part, et Lee et Lynn, d'autre part, ont appliqué cette réaction aux méthylcétones qu'ils ont transformées en isonitrosocétones (23).

Les auteurs indiquent bien que le rendement ne dépasse guère 50 pour cent, mais ils n'ont pas donné d'indications concernant les réactions secondaires.

Nous avons essayé de préciser ces dernières dans le cas des monoarylacétonitriles dont le comportement vis-à-vis du chlorure de nitrosyle n'a fait, jusqu'à présent, l'objet d'aucune étude.

Nous nous sommes laissé guider dans notre choix par le fait que ces nitriles sont d'un accès relativement aisé. D'autre part, un certain nombre de leurs dérivés isonitrosés ayant déjà été préparés par d'autres voies, nous pouvions nous rendre mieux compte de l'intérêt de notre méthode.

Le phénylacétonitrile conduit à l' α isonitroso- ou oximino-phénylacétonitrile désigné également par le terme de benzocyanaldoxime.

Ce composé obtenu d'abord par A. Meyer (77) par action de l'acide nitreux sur le cyanure de benzyle en présence d'alcoolate, a été préparé depuis par de nombreux chercheurs. Nous ne citerons ici que les méthodes — ce sont les plus simples — qui font appel à une nitrosation directe, en mentionnant les procédés de Zimmermann (80) et de Frost (81) qui utilisent les nitrites d'éthyle et d'amyle, et de Ricci, Cagnasso et Cambi qui préconisent l'emploi du nitroprussiate de sodium (82).

Pour étudier la nitrosation des nitriles au moyen du chlorure de nitrosyle, nous avons opéré en tubes scellés, à l'abri de l'air, avec ou sans solvant.

Le mélange réactionnel est abandonné plusieurs jours à l'obscurité à température ordinaire. Dans certains cas il est nécessaire de chauffer vers 80° pour déclencher la réaction. A l'ouverture du tube il s'échappe une grande

quantité de gaz, formé essentiellement d'acide chlorhydrique, d'oxyde azotique et d'azote. Le produit de réaction peut être essoré directement; mais en général l'oxime est souillée de nitrile non transformé et de produits provenant des réactions secondaires. Il convient alors d'effectuer sa séparation au moyen d'une solution aqueuse de potasse caustique. L'addition d'acide sulfurique à celle-ci libère alors l'oxime.

La formation d'azote et d'oxyde azotique est due aux réactions de chloruration et d'oxydation.

L'importance de ces transformations dépend essentiellement de la durée de la réaction et de la température à laquelle elle a lieu.

Nous n'avons pu identifier de dérivés chlorés des nitriles; mais la formation de tels composés est vraisemblable. Nous avons pu très nettement la mettre en évidence dans le cas de la désoxybenzoïne, cétone dont le groupe $-CH^2-$ possède des propriétés analogues à celui des arylacétonitriles. A l'obscurité et à température ordinaire le chlorure de nitrosyle convertit cette cétone en benzilemonoxime avec un rendement pouvant atteindre 50 pour cent. A la température de 80° c'est la formation de mésochlorodésoxybenzoïne qui est la réaction principale.

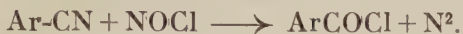
Les réactions d'oxydation sont caractérisées par la présence, dans les gaz de réaction, d'azote qui provient de la destruction du nitrile. C'est à la formation d'eau qu'il faut attribuer l'hydrolyse partielle de ce dernier, à l'état d'amide ou de sel d'ammonium.

Nous avons en outre recherché si le groupe $-CN$ subissait une altération par le chlorure de nitrosyle. Nous avons examiné dans ce but quelques nitriles aromatiques dont la fonction est directement liée au noyau benzénique.

Ces nitriles subissent à température élevée une chloruration se traduisant par la mise en liberté d'oxyde azotique et d'acide chlorhydrique comme dans le cas des hydrocarbures aromatiques *). Mais, dès la température de 180° ,

*) Les remarques faites à l'occasion des dérivés nitrés des hydrocarbures (voir page 19) s'appliquent également aux dérivés nitrés de ces nitriles.

le pouvoir oxydant du chlorure de nitrosyle se manifeste, et le nitrile est transformé en chlorure d'acide suivant le schéma :



L'importance de cette oxydation dépend essentiellement de la nature du nitrile. Si celui-ci se chlore facilement, l'oxydation ne se manifeste qu'à un faible taux.

En accord avec nos expériences sur les hydrocarbures, nous avons pu constater que la quantité de chlorure d'acide formé diminue quand on passe du benzonitrile à l' α naphtonitrile et au paratolunitrile.

L'analyse des gaz permet d'évaluer l'importance de la chloruration et de l'oxydation. L'azote dosé correspond principalement à l'oxydation de la fonction -CN, tandis que l'oxyde azotique a son origine dans la chloruration du nitrile. L'expérience montre que la presque totalité de l'azote du chlorure de nitrosyle se retrouve dans les gaz de réaction.

Il va sans dire que la chloruration par substitution et l'oxydation de la fonction -CN peuvent se produire sur la même molécule. Nous avons vérifié par exemple que le chlorure de benzoyle subit dès 200° une chloruration dans le noyau.

Dans le cas du benzonitrile, il se forme du chlorure de benzoyle et une quantité importante d'azote. Par contre, avec les deux autres nitriles cités, l'oxyde azotique domine et la chloruration est la réaction principale.

Pour tenter de réaliser uniquement une oxydation, nous avons pensé utiliser un nitrile ne possédant plus d'atomes d'hydrogène. Le trichloracétonitrile a retenu à cet égard notre attention.

Cependant, avec ce composé qui ne réagit qu'au-dessus de 220°, la formation de chlorure de trichloracétyle doit être peu importante. On n'identifie en effet que de l'hexachloréthane et du chlorure de cyanogène. A haute température, le nitrile se scinde en hexachloréthane et en cyanogène dont on n'observe en fin de compte que les produits de réactions.

Nous avons constaté en effet que le cyanogène réagit avec le chlorure de nitrosyle aux environs de 200° principalement suivant le schéma: (83)



Pour compléter notre étude, il nous restait à voir si les oximes formées étaient susceptibles de réagir à leur tour.

D'après Zimmermann, la benzocyanaldoxime résiste à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux (80). Nous avons constaté qu'elle n'est pas altérée par un chauffage à 130°; mais à cette température elle est oxydée par le chlorure de nitrosyle, principalement à l'état de chlorure de benzoyle suivant le schéma:



Ce résultat montre bien qu'une élévation notable de la température compromet le rendement en oxime.

Le phénylacétonitrile et son dérivé nitré en para peuvent être transformés en oxime avec un rendement de 60 à 70 pour cent *); la réaction se fait à température ordinaire en quelques jours; on l'accélère notablement par chauffage à 60°—70°. Par contre les nitriles orthosubstitués réagissent difficilement; il faut chauffer pendant plusieurs jours vers 80°—90° pour réaliser la nitrosation qui s'effectue avec un rendement beaucoup plus faible. Cette différence de comportement peut être attribuée à un phénomène d'empêchement stérique. A l'appui de cette hypothèse, nous citerons les travaux récents de Yamashita (84) qui portent précisément sur les arylacétonitriles substitués. Cet auteur fait remarquer en effet que l'introduction du radical -NO² en position ortho dans le phénylacétonitrile, entrave la condensation de la fonction nitrile avec les polyphénols.

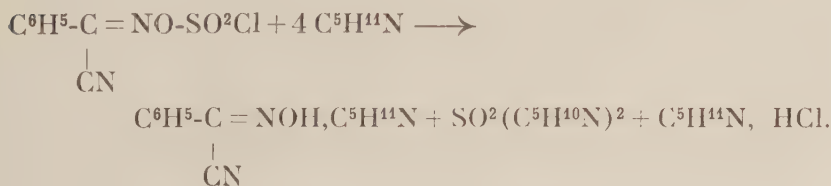
Nous avons enfin comparé le comportement de deux autres nitriles: le β phénylpropionitrile ou benzylacétonitrile et le benzoylacétonitrile.

*) D'après Zimmermann (80) les rendements sont respectivement de 50 et de 63 pour cent quand on emploie la méthode au nitrite d'éthyle.

Le premier, par suite de l'éloignement du radical phényle, est difficilement transformé en oxime; par contre le benzoylacétonitrile, dont les atomes d'hydrogène du groupe $-\text{CH}_2-$ sont très mobiles, réagit en quelques minutes: l'oxime se forme avec un rendement de plus de 80 pour cent.

Les oximinoarylacétonitriles sont quelquefois difficiles à purifier; aussi en avons-nous préparé systématiquement des dérivés faciles à cristalliser qui présentent des points de fusion caractéristiques, permettant d'identifier indirectement les nitriles initiaux. Les chlorures de paranitrobenzoyle, de benzoyle et de paratoluène sulfonyle ont été fréquemment employés pour faire la synthèse de tels produits. D'autres composés halogénés se prêtent aussi à un dédoublement: les chlorocarbonates, les halogénocyanures, le chlorure d'éthyl-oxalyle, le triphénylchlorométhane, le chloracétonitrile et le chlorure de sulfuryle. Les dérivés qu'ils engendrent ne présentent pas l'intérêt des paranitrobenzoates ou des paratoluène sulfonates, aussi ne les avons-nous préparés que dans le cas de l'isonitrosophénylacétonitrile.

Parmi ceux-ci, les dérivés obtenus avec le bromure de cyanogène et le chlorure de sulfuryle méritent une mention spéciale. Le premier, qui possède un point de fusion situé à 244° , est identique au produit qu'on obtient avec le chlorure cyanurique; il s'agit donc du trimère du dérivé attendu, qui n'est pas autre chose que le cyanurylisonitrosophénylacétonitrile $(\text{C}^6\text{H}^5\text{-C}(\text{CN})\text{NOCN})^3$. Le chlorure de sulfuryle conduit exclusivement au dérivé chlorosulfonylé de l'oxime. Ce chlorosulfate réagit vivement avec la pipéridine en régénérant la benzocyanaldoxime et en donnant naissance à la sulfopipéridide (85). Cette réaction, dont nous avons vérifié le caractère quantitatif par titration, s'interprète par le schéma:



PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Phénylacétonitrile

A. 1,02 g de chlorure de nitrosyle et 4 g de nitrile (2,2 mol-g. pour 1 mol-g. de chlorure) sont abandonnés 12 heures à 20° et 10 heures à 50° C. Le produit de réaction est constitué par une pâte jaunâtre.

Composés gazeux dosés: 48,5 cm³ HCl;
13,4 cm³ NO (0,0083 g N);
24,8 cm³ N² (0,0310 g N).

Le produit brut est dissous dans l'alcool. Par concentration de la solution sous pression réduite on obtient du chlorure d'ammonium baignant dans un liquide visqueux. Celui-ci est agité avec un peu d'éther froid qui en dissout la plus grande partie. Le résidu fournit, par cristallisation dans l'alcool, des paillettes incolores de phénylacétamide fusibles à 157°. L'extrait éthéré est agité avec une solution de potasse caustique diluée. Le nitrile en excès reste dissous dans l'éther; la solution aqueuse acidifiée par de l'acide sulfurique étendu abandonne de l'isonitrosophénylacétonitrile qui fond, après cristallisation dans l'eau, à 129° (80).

Au lieu d'employer un excès de nitrile comme diluant, on peut utiliser du chloroforme. Il est avantageux d'opérer ainsi: 1,65 g NOCl et 4 g de nitrile dissous dans 6 cm³ de chloroforme sont abandonnés 25 à 30 heures entre 50° et 70°. Le produit de réaction est traité par de la potasse caustique diluée. On extrait l'insoluble à l'éther et précipite l'oxime au moyen d'acide sulfurique; (2,6 grammes fondant à 129°).

B. Influence de la température sur la formation de l'oxime.

0,2015 g NOCl (0,0431 g N) et 0,4 g de nitrile sont portés à 180° pendant une heure.

Composés gazeux dosés: 19,5 cm³ HCl;
26,7 cm³ NO (0,0167 g N);
25,5 cm³ N² (0,0319 g N);
4,0 cm³ CO².

Il y a une destruction partielle à haute température comme le montrent la présence de gaz carbonique et le fait que la quantité d'azote retrouvée (NO + N²) est supérieure à celle qui est contenue dans le chlorure de nitrosyle engagé.

C. Préparation des dérivés caractéristiques.

Le sel de sodium obtenu par neutralisation de l'oxime est séché sous vide à 100°. On le met en suspension dans du benzène et ajoute la quantité calculée de réactif. Le dédoublement a lieu à froid ou au bain-marie. On filtre et concentre la solution benzénique. Le produit obtenu est cristallisé dans le benzène, l'alcool ou la ligroïne. Ces réactions quasi quantitatives peuvent s'effectuer sur de toutes petites quantités de matière.

Pour plus de simplicité nous désignerons sous les noms de benzoates, benzènesulfonates, etc., les dérivés benzoylés, benzènesulfonylés, etc.

Benzoate: Prismes incolores peu solubles dans le benzène, fusibles à 136° (80).

Paranitrobenzoate: Prismes à peine jaunes, peu solubles dans le benzène et fondant 175°.

Analyse: Subst. 0,2050 g, N² 25,1 cm³ à 18° sous 748 mm, soit 14,14 % N;
calculé pour C¹⁵H⁹O⁴N³: 14,24 % N.

Benzènesulfonate: Paillettes incolores difficilement solubles dans la ligroïne; P. F. 132°.

Analyse: Subst. 0,1420 g, N² 12,2 cm³ à 22° sous 745 mm, soit 9,74 % N;

Subst. 0,1550 g, BaSO_4 0,1260 g, soit 11,16 % S;
calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^3\text{N}^2\text{S}$: 9,79 % N et 11,20 % S.

Paratoluènesulfonate: Paillettes incolores également peu solubles dans la ligroïne, fusibles à $134^{\circ}5$.

Analyse: Subst. 0,1460 g, N^2 11,6 cm^3 à 18° sous 750 mm, soit 9,20 % N;
calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{O}^3\text{N}^2\text{S}$: 9,33 % N.

Ethyloxalate: Préparé en milieu de ligroïne bouillante, il cristallise par refroidissement en aiguilles incolores qui fondent à 93° .

Analyse: Subst. 0,1420 g, N^2 14,10 cm^3 à 21° sous 744 mm, soit 11,29 % N;
calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4\text{N}^2$: 11,39 % N.

Chlorométhylcarbonate: Ce composé s'obtient au moyen de chlorocarbonate de chlorométhyle. Cristallisé dans la ligroïne il fond à 88° .

Analyse: Subst. 0,1100 g, N^2 11,5 cm^3 à 22° sous 742 mm, soit 11,81 % N;
Subst. 0,090 g, AgNO_3 0,1n absorbé 3,78 cm^3 , soit 14,85 % Cl;
calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{O}^3\text{N}^2\text{Cl}$: 11,75 % N et 14,87 % Cl.

Carbonate: Ce composé préparé par Zimmermann (80) au moyen du phosgène, s'obtient également, soit à froid, soit dans le benzène bouillant, par action, sur le sel de sodium de l'oxime, des chlorocarbonates de dichloro- et de trichlorométhyle dont les réactions sont fréquemment, en effet, celles du phosgène (86). Le produit obtenu, cristallisé dans le benzène, fond en se décomposant à 190° — 192° .

Cyanurate: Le sel de sodium de l'oxime est agité pendant 2 heures avec une solution benzénique de bromure de cyanogène. On filtre et évapore sous pression réduite la liqueur jaune obtenue; il se dépose de fines aiguilles qui, après lavage à l'alcool chaud et cristallisation dans l'acétone, fondent à 244° .

Analyse: Subst. 0,0359 g, CO_2 : 0,0831 g, soit 63,13 % C;
 H_2O 0,0105 g, soit 3,27 % H.
Subst. 0,0990 g, N_2 21,6 cm^3 à 24° sous 743 mm, soit 24,52 % N;
calculé pour $\text{C}^{27}\text{H}^{15}\text{O}^3\text{N}^9$: 63,13 % C 2,94 % H et 24,57 % N.

L'utilisation du chlorure de cyanogène conduit au même produit. On l'obtient plus facilement par l'emploi de chlorure cyanurique en solution benzénique à l'ébullition pendant 2 heures. Il se forme par refroidissement, des aiguilles incolores fusibles à 244°.

Cyanométhylisonitrosophénylacétonitrile: On prépare ce dérivé en chauffant 10 heures à 120° en tube scellé, une solution benzénique de chloracétonitrile avec un excès de sel de sodium de l'oxime. Cristallisé dans l'alcool dilué, il prend l'aspect de paillettes incolores fusibles à 57°.

Analyse: Subst. 0,1070 g, N_2 20,7 cm^3 à 18° sous 750 mm, soit 22,40 % N;
calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{ON}^3$: 22,71 % N.

Chlorosulfate: On prépare ce composé à température ordinaire au moyen du chlorure de sulfuryle. Dissous dans l'alcool, il précipite par addition ménagée d'eau sous forme de paillettes incolores fondant à 54°5.

Analyse: Subst. 0,1810 g, AgCl 0,1040 g, soit 14,21 % Cl;
Subst. 0,2030 g, BaSO_4 0,1910 g, soit 12,92 % S;
Subst. 0,1340 g, N_2 13,2 cm^3 à 21° sous 745 mm, soit 11,20 % N;
calculé pour $\text{C}^8\text{H}^5\text{O}^3\text{N}^2\text{ClS}$: 14,50 % Cl; 13,11 % S et 11,46 % N.

Action de la pipéridine:

A une solution de 0,102 g de chlorosulfate dans 50 cm^3 de benzène on ajoute 1,200 g de pipéridine. Le chlorhydrate de la base précipite en quelques instants. On tiédit 10 minutes à 60° et agite la solution benzénique avec de l'eau jusqu'à réaction non alcaline de celle-ci. Les eaux de lavage réunies sont neutralisées par 37,10 cm^3 HCl 0,2n en

présence de phénolphtaléine. Elles absorbent encore $8,35 \text{ cm}^3$ de cet acide pour provoquer le virage du méthylorange.

Pipéridine entrée en réaction: $1,200 - 0,631 = 0,569 \text{ g}$
(calculée $0,558 \text{ g}$);

Pipéridine fixée par l'isonitrosophénylacétonitrile: $0,142 \text{ g}$
(calculée $0,139 \text{ g}$).

L'évaporation du benzène fournit un produit qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool dilué; on obtient des paillettes incolores de sulfopipéridide fondant à 93° (85).

Triphénylméthylisonitrosophénylacétonitrile :

On chauffe à 80° en tube scellé pendant 10 heures du triphénylchlorométhane et du sel de sodium de l'oxime en suspension dans du benzène rigoureusement anhydre. Le produit obtenu, cristallisé dans un mélange de benzène et de ligroïne, forme des primes incolores fondant à 159° .

Analyse: Subst. $0,1350 \text{ g}$, N^2 $8,70 \text{ cm}^3$ à 23° sous 745 mm ,
soit $7,29 \%$ N;
calculé pour $\text{C}^{27}\text{H}^{20}\text{ON}^2$: $7,22 \%$ N.

II. Orthotolylacétonitrile

Le nitrile est préparé par action du cyanure de potassium sur le bromure d'orthoxylyle (87). Il bout à 122° — 123° sous 12 mm . — $0,97 \text{ g}$ de chlorure de nitrosyle et $2,5 \text{ g}$ de nitrile ($1,3 \text{ mol.}$ pour 1 mol. de chlorure) dans 5 cm^3 de chloroforme sont chauffés pendant 40 heures à 80° .

Composés gazeux dosés: 46 cm^3 NO,
 47 cm^3 N^2 ,
 121 cm^3

d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'une petite quantité de gaz carbonique.

La méthode de séparation de l'oxime fournit une huile qu'on ne peut cristalliser. Dans le nitrile en excès, on identifie l'orthotolylacétamide fusible à 160° . L'huile obtenue consiste en α isonitroso-orthotolylacétonitrile.

Benzoate: cristallisé dans un mélange de ligroïne et d'alcool, il prend l'aspect d'aiguilles incolores fondant à 82°.

Le *paranitrobenzoate* forme des prismes jaune clair, peu solubles dans la ligroïne, fusibles à 149°.

Analyse: Subst. 0,1560 g, N² 18,4 cm³ à 22° sous 755 mm, soit 13,57 % N;
calculé pour C¹⁶H¹¹O⁴N³: 13,60 % N.

III. β Naphtylacétonitrile

On prépare ce composé par action du cyanure de potassium sur l'ω chloro-β-méthylnaphtalène (88). P. F. 78°—79°.

Une solution de 1,3 g NOCl et 3,6 g de nitrile (1,4 mol. pour une mol. de chlorure) dans 5 cm³ de chloroforme est chauffée 6 heures à 70°.

Constituants gazeux dosés: 200 cm³ HCl;
105 cm³ NO;
69,5 cm³ N².

La méthode décrite permet d'isoler 1,5 g de produit. Par cristallisation dans l'eau on obtient 0,6 g d'isonitroso-β-naphtylacétonitrile incolore fondant à 145°.

Analyse: Subst. 0,0280 g, CO²: 0,0750 g, soit 73,06 % C;
H²O: 0,0095 g, soit 3,77 % H;
Subst. 0,0800 g, N² 9,9 cm³ à 18° sous 738 mm, soit 14,10 % N;
calculé pour C¹²H⁸ON²: 73,43 % C, 4,11 % H et 14,29 % N.

Benzoate: Prismes incolores peu solubles dans le benzène, fusibles à 172°.

Analyse: Subst. 0,0410 g, CO² 0,1220 g, soit 75,62 % C
H²O 0,0190 g, soit 4,79 % H
calculé pour C¹⁹H¹²O²N²: 75,97 % C et 4,04 % H.

Paranitrobenzoate: Prismes jaune clair fondant, après cristallisation dans le benzène, à 224°.

Analyse: Subst. 0,0365 g, CO² 0,0880 g, soit 65,75 % C

H²O 0,0112 g, soit 3,41 % H

calculé pour C¹⁹H¹¹O⁴N³: 66,07 % C et 3,19 % H.

IV. Paranitrophénylacétonitrile

Ce composé est préparé par nitration du cyanure de benzyle (89). P. F. 114°.

2,55 g NOCl et 5 g de nitrile (0,8 mol. par mol. NOCl) dans 15 cm³ de chloroforme sont chauffés 15 heures à 70°—80°. Par refroidissement il précipite un produit jaune qu'on essore et qui fond vers 155° (3 g). Le chloroforme renferme encore de l'oxime qu'on extrait avec de la potasse caustique diluée. Par cristallisation dans l'eau on obtient 3,5 g d'oxime fondant à 166° (80).

Benzoate: Aiguilles blanc-crème peu solubles dans l'alcool, fusibles à 156° (80).

Le *paranitrobenzoate* cristallisé dans le benzène prend l'aspect de petites aiguilles jaune clair fondant à 226°—227°.

Analyse: Subst. 0,1420 g, N² 20,1 cm³ à 17° sous 745 mm, soit 16,34 % N;

calculé pour C¹⁵H⁸O⁶N⁴: 16,48 % N.

Benzènesulfonate: Paillettes jaune clair fondant après cristallisation dans l'alcool à 127°5.

Paratoluènesulfonate: Prismes jaune clair, peu solubles dans l'alcool froid, fusibles à 151°.

Analyse: Subst. 0,090 g, N² 9,9 cm³ à 23° sous 740 mm, soit 12,35 % N;

calculé pour C¹⁵H¹¹O⁵N³S: 12,18 % N.

V. Orthonitrophénylacétonitrile

On prépare ce nitrile à partir du chlorure d'orthonitrobenzyle (90). P. F. 82°.

1,12 g de chlorure de nitrosyle et 2,70 g de nitrile (quantités équimoléculaires) dans 5 cm³ de chloroforme sont maintenus une cinquantaine d'heures vers 80°—90°. Les produits gazeux consistent en un mélange de 49 cm³ d'oxyde azotique, 42 cm³ d'azote et 121 cm³ de gaz soluble dans les alcalis, riche en acide chlorhydrique mais renfermant de petites quantités d'acide cyanhydrique et de gaz carbonique.

La masse pâteuse obtenue est partiellement soluble dans l'éther bouillant. Par évaporation du solvant il se forme des aiguilles jaunes qui, après cristallisation dans l'eau, fondent vers 80°. Ce produit se dissout dans les alcalis avec une coloration jaune; cristallisé dans un mélange de ligroïne et de benzène, il fond alors à 143° (0,5 g).

Analyse: Subst. 0,0570 g, N² 11,1 cm³ à 22° sous 747 mm, soit 22,16 % N;
calculé pour C⁸H⁵O³N³: 21,99 % N.
Subst. 0,200 g, NaOH 0,1n 10,55 cm³; calculé 10,48 cm³.

Paranitrobenzoate: Produit floconneux de teinte crème, peu soluble dans le benzène froid, fondant à 237°.

Analyse: Subst. 0,1040 g, N² 14,8 cm³ à 19° sous 745 mm, soit 16,31 % N;
calculé pour C¹⁵H⁸O⁶N⁴: 16,48 % N.

Nous avons préparé également le benzoate qui cristallise dans un mélange d'alcool et de benzène, en prismes fusibles à 155°—156° et le paratoluènesulfonate qui fond à 150°.

VI. Orthochlorophénylacétonitrile

Préparé à partir du chlorure d'orthochlorobenzyle, le nitrile bout à 125°—128° sous 12 mm (80). 1,24 g de chlorure de nitrosyle et 2,8 g de nitrile (quantités équimoléculaires)

lares) dans 5 cm³ de chloroforme sont chauffés 7 heures à 60° et 3 heures à 75°.

Composés gazeux dosés: 135,5 cm³ HCl,
28,5 cm³ NO,
51 cm³ N².

L'oxime obtenue présente un point de fusion vers 80°; cristallisée dans un mélange de ligroïne et de benzène, elle fond à 125° (0,8 g) (80).

Benzoate: Longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 104° (80).

Paranitrobenzoate: Aiguilles jaune clair peu solubles dans le benzène froid, fusibles à 203°.

Analyse: Subst. 0,1180 g, N² 13,5 cm³ à 19° sous 745 mm, soit 13,12 % N;
calculé pour C¹⁵H⁸O⁴N³Cl: 12,75 % N.

Le *benzènesulfonate* cristallise en prismes incolores dans un mélange de benzène et de ligroïne et fond à 91°.

Le *paratoluènesulfonate*, peu soluble dans un mélange d'alcool et de ligroïne fond à 104°.

Analyse: Subst. 7,02 mg, N² 0,51 cm³ à 22° sous 744 mm, soit 8,25 % N;
calculé pour C¹⁵H¹⁴O³N²ClS: 8,37 % N.

VII. Benzylacétonitrile

Ce produit est préparé par action du chlorure de benzyle sur l'acétonitrile en présence d'amidure de sodium (91). Il bout à 122°—123° sous 15 mm. Une solution de 1,3 g de chlorure de nitrosyle et de 2,5 g de nitrile dans 3 cm³ de chloroforme est chauffée 40 heures à 80°.

Composés gazeux dosés: 60 cm³ HCl,
115 cm³ NO,
63 cm³ N².

L'oxime qui n'a pu être cristallisée, forme un sel de potassium très hygroscopique.

Paranitrobenzoate: Prismes jaune clair peu solubles dans l'alcool froid et fusibles à 173°.

Analyse: Subst. 0,0400 g, N² 4,9 cm³ à 22° sous 747 mm, soit 13,91 % N;
calculé pour C¹⁶H¹⁴O⁴N³: 13,60 % N.

VIII. Benzoylacétonitrile

On prépare ce composé par action du cyanure de potassium sur l'ω bromacétophénone (92).

Une solution de 4 g de nitrile et de 1,90 g de chlorure de nitrosyle (excès 5 %) dans 15 cm³ de chloroforme est abandonnée 2 heures à température ordinaire. Il se forme un abondant dépôt de cristaux.

Composés gazeux dosés: 322 cm³ HCl,
28 cm³ NO,
3 cm³ N².

Le chloroforme est évaporé; par cristallisation dans le benzène du produit obtenu, on isole 4,5 g d'isonitrosobenzoylacétonitrile fondant à 121° (93).

Benzoate: Aiguilles jaune pâle, formées dans un mélange de ligroïne et d'alcool, fondant à 117°.

Analyse: Subst. 0,1310 g, N² 11,30 cm³ à 20° sous 747 mm, soit 9,88 % N;
calculé pour C¹⁶H¹⁰O³N²: 10,08 % N.

Paranitrobenzoate: Paillettes jaune clair peu solubles dans un mélange d'alcool et de ligroïne et fusibles à 180°.

Benzènesulfonate: Cristallisé dans les mêmes conditions, il forme des aiguilles fondant à 112°.

Le *paratoluènesulfonate* possède les mêmes propriétés: aiguilles jaune clair fusibles à 117°.

Analyse: Subst. 0,1005 g, N² 7,5 cm³ à 19° sous 745 mm, soit 8,56 % N;

calculé pour C¹⁶H¹²O⁴N²S: 8,54 % N.

IX. Désoxybenzoïne

A. 0,925 g de chlorure de nitrosyle et 2,1 g de désoxybenzoïne (0,8 mol. par mol. de chlorure) dissous dans 8 cm³ de tétrachlorure de carbone sont chauffés 1 heure à 70°—80°.

On évapore le solvant et triture le résidu avec une solution de potasse caustique à 10 %. La solution alcaline abandonne par neutralisation une faible quantité de β benzilemonoxime. L'insoluble est lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool dilué. On obtient 1,5 g de mésochlorodésoxybenzoïne fondant à 64°.

B. 0,97 g de chlorure de nitrosyle et 2,2 g de cétone dissous dans 8 cm³ de chloroforme sont abandonnés 3 heures à température ordinaire. La masse cristalline obtenue, traitée comme précédemment, fournit après cristallisation dans le benzène 1,1 g de β benzilemonoxime fondant à 108° (94). On isole également une faible quantité de cétone chlorée.

Paranitrobenzoate: Cristallisé dans l'alcool, il se présente sous forme de prismes jaune crème fusibles à 186°.

Analyse: Subst. 0,1230 g, N² 8,2 cm³ à 21° sous 740 mm, soit 7,54 % N;

calculé pour C²¹H¹⁴O⁵N²: 7,49 % N.

X. Benzonitrile

0,308 g de chlorure de nitrosyle et 1 g de nitrile sont chauffés 8 heures à 200°—220°.

Composés gazeux dosés: 29,5 cm³ HCl;
37,0 cm³ NO (0,0230 g N),
71,5 cm³ N² (0,0895 g N).

Azote NOCl: 0,0658 g N; Azote NO + $\frac{1}{2}$ azote N²: 0,0677 g N.
Le résidu possède l'odeur du chlorure de benzoyle; avec l'ammoniaque il engendre de la benzamide.

XI. α Naphtonitrile

0,240 g NOCl et 0,60 g de nitrile sont chauffés 4 heures à 200°.

Composés gazeux dosés: 31,7 cm³ HCl,
47,7 cm³ NO (0,0298 g N),
32,8 cm³ N² (0,0410 g N).

Azote NOCl: 0,0513 g N; Azote NO + $\frac{1}{2}$ Azote N²: 0,0503 g N.

CHAPITRE QUATRIÈME

Action du chlorure de nitrosyle sur quelques sels d'argent anhydres

L'ensemble des résultats que nous relatons dans les précédents chapitres, montre la place importante qu'occupent, dans les réactions du chlorure de nitrosyle, la chloruration et l'oxydation. L'étude du comportement de ce chlorure d'acide vis-à-vis des sels d'argent fournit encore quelques exemples de réactions d'oxydation.

De nombreux auteurs ont déjà étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur quelques uns de ces sels, dans le but d'isoler des composés nitrosés.

Par cette voie, Francesconi et Cialda ont préparé les acétate, propionate et benzoate de nitrosyle, huiles jaunes qui se décomposent en anhydrides respectifs: (96).



C'est par des réactions analogues que Ruff et Stäuber ont fait la synthèse du fluorure de nitrosyle (24) et Berl celle du sulfate acide de nitrosyle (97).

Plus récemment, Söderbäck a tenté sans succès d'isoler le thiocyanate de nitrosyle (98). En outre, Oliveri-Mandala n'a obtenu, dans son essai de synthèse de l'azoture de nitrosyle, qu'un mélange d'azote et de protoxyde d'azote (99).

D'autre part, Manchot et Schmid en faisant réagir le chlorure de nitrosyle sur le sulfate neutre d'argent, ont obtenu du pyrosulfate de nitrosyle (100).

Quoique de nombreux travaux aient été effectués, il n'est généralement pas possible de reconstituer le bilan de l'azote d'après les données des auteurs *). Aussi avons-nous entrepris nos recherches avec le souci de déterminer la nature de tous les produits formés.

Les sels ont été desséchés dans le vide, à la température de 100° quand leur stabilité le permet, ou abandonnés plusieurs mois en présence d'anhydride phosphorique.

Le mode opératoire consiste à briser à l'obscurité une ampoule de chlorure de nitrosyle dans un tube vide d'air renfermant le sel d'argent pulvérisé. La réaction s'effectue le plus souvent en quelques minutes.

Les résultats de nos recherches permettent de préciser trois groupes de réactions:

- I. — Formation de dérivés nitrosylés par double décomposition.
- II. — Libération d'oxyde azotique et évolution spontanée de l'anion. Dans le cas de sels d'acides oxygénés, il se produit des réactions secondaires dues à la formation intermédiaire de peroxyde d'azote.
- III. — Destruction complète de la molécule du sel engagé et réduction du chlorure de nitrosyle à l'état d'azote ou d'oxyde azotique.

En général le chlore du chlorure de nitrosyle se retrouve intégralement sous forme de chlorure d'argent.

Premier groupe.

Nous envisageons ici deux cas simples de réactions qui se ramènent à un dédoublement par échange d'anions, du type



ou Ac désigne un radical acide.

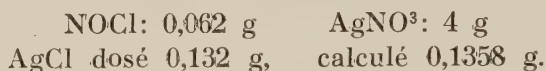
*) Dans l'étude de l'action du chlorure de nitrosyle sur les mercaptides alcalins, Rheinboldt et Diepenbruck (19) ont montré qu'il apparaît deux molécules d'oxyde azotique par molécule de disulfure formé.

A. Nitrate d'argent:

La réaction, très rapide, est schématisée de la façon suivante:



En effet, en refroidissant l'extrémité effilée du tube d'expérience, on obtient un liquide incolore. Le résidu salin renferme tout le chlore sous forme de chlorure d'argent.



Cette synthèse du peroxyde d'azote est analogue à celle que Girard et Pabst ont indiquée dans l'action du sulfate acide de nitrosyle sur le nitrate de potassium (16). Réalisée à température ordinaire, elle conduit à un produit pur non susceptible d'entrer en réaction avec les autres composés présents. Elle fournit un nouvel argument en faveur de la constitution nitrate de nitrosyle souvent envisagée pour le peroxyde d'azote.

B. Perchlorate d'argent:

Ce sel offre un exemple intéressant par le fait qu'il ne subsiste en fin de réaction, aucun produit gazeux. La masse saline enrobée de grumeaux incolores, réagit au contact de l'eau en donnant naissance à des vapeurs nitreuses. Ces faits confirment l'existence du perchlorate de nitrosyle sous une forme anhydre *).

Données expérimentales: NOCl 0,146 g, AgClO⁴ 3g,
AgCl dosé 0,317 g; calculé 0,320 g.

Deuxième groupe.

Les réactions de ce groupe sont plus complexes par suite de la non existence des composés nitrosés dans les condi-

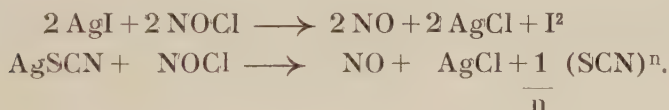
*) Considéré comme hydraté par K. A. Hoffmann (Ber. dtsch. chem. Ges. 1909 t. 42 p. 2031) le perchlorate de nitrosyle a été obtenu anhydre par Hantzsch et Berger (Zeit. anorg. Chem. 1930 t. 190 p. 321).

tions de l'expérience et de phénomènes d'oxydo-réduction.

Nous distinguerons deux sortes de sels: A) les sels non oxygénés; B) les sels d'acides oxygénés.

A) *Sels non oxygénés*: Nous avons examiné le thiocyanate, l'iodure et le bromure d'argent. Les deux premiers sels absorbent rapidement le chlorure de nitrosyle: l'iodure se recouvre d'une pellicule d'iode alors que le thiocyanate jaunit en l'espace de quelques minutes par suite de la formation de thiocyanogène polymérisé (98). D'après les travaux de Söderbäck (98) et ceux plus récents de Lecher et Graf (101) le thiocyanate de nitrosyle est déjà complètement décomposé au-dessous de 0° C.

A température ordinaire les réactions observées sont conformes aux schémas:



Le bromure d'argent est faiblement attaqué à température ordinaire. La teinte du brome apparaît nettement par chauffage vers 160°, mais la plus grande partie du chlorure de nitrosyle reste inchangée.

Résultats expérimentaux :

NOCl 0,085 g, AgSCN 2 g;

NO dosé: 30,1 cm³ à 0° sous 760 mm; calculé 29,2 cm³;

NOCl 0,109 g AgI 3 g;

NO dosé: 36,4 cm³; calculé 37,3 cm³.

On élimine l'oxyde azotique à la trompe et dose l'iode au thiosulfate.

Iode trouvé: 0,1975 g; calculé 0,2115 g.

B) *Sels d'acides oxygénés*: Ces sels donnent naissance aux anhydrides d'acides. Il apparaît en même temps de l'anhydride nitreux ou ses produits de dissociation: oxyde

azotique et peroxyde d'azote. Cependant il peut arriver qu'on n'observe pas ce dernier par suite de son action ultérieure sur le sel d'argent ou sur l'anhydride de l'acide.

La réaction primaire de la forme



serait suivie d'une deuxième transformation provoquée par le peroxyde d'azote. Ce mécanisme n'exclut pas l'apparition simultanée de chlorure et de nitrite selon le schéma :



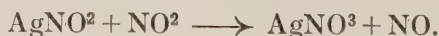
Les faits expérimentaux montrent qu'à côté du chlorure d'argent formé en quantité théorique, on trouve souvent du nitrate et du nitrite. Mais il est difficile d'établir si ce dernier provient de l'action directe du chlorure de nitrosyle ou de celle du peroxyde d'azote formé transitoirement.

I. — Nitrite d'argent :

Le chlorure de nitrosyle est très rapidement fixé par ce sel qui se recouvre d'une pellicule blanche de chlorure d'argent. Le gaz est formé d'un mélange de peroxyde d'azote et d'oxyde azotique prenant naissance conformément à l'équation :

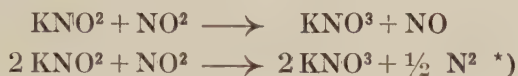


En effet, par refroidissement, il se condense en un liquide bleu. Cependant la teinte rouge du gaz s'affaiblit peu à peu sans toutefois disparaître en l'espace de quelques jours. Ceci s'interprète par l'action du peroxyde d'azote sur le nitrite, suivant le schéma :



Ce phénomène a déjà été signalé par Oswald dans son étude sur les nitrites métalliques (102). Cet auteur a cons-

taté, dans l'action du peroxyde d'azote sur les oxydes et carbonates alcalinoterreux, et sur les carbonates alcalins anhydres, la formation d'oxyde azotique et d'une faible quantité d'azote à côté du nitrite et du nitrate. Il interprète ces résultats par les schémas suivants:

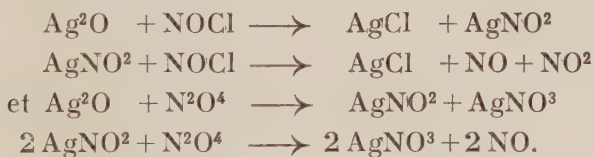


Dans nos expériences nous n'avons pu observer que des traces d'azote.

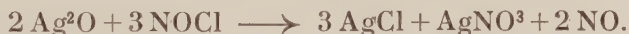
II. — Oxyde et carbonate d'argent :

L'oxyde absorbe le chlorure de nitrosyle en donnant naissance à du chlorure, du nitrate et du nitrite d'argent, ainsi qu'à de l'oxyde azotique. Ce gaz correspond à 60--65 pour cent et le nitrate à environ 30 pour cent du chlorure de nitrosyle utilisé.

Ces faits peuvent s'expliquer par l'ensemble des équations suivantes :



La réaction principale est conforme au schéma:



L'expérience permet de vérifier que le peroxyde d'azote se comporte comme le chlorure de nitroysle quoique réagissant plus lentement.

Nous avons fait notre étude quantitative sur du carbonate d'argent. Ce sel est plus facile à dessécher que l'oxyde;

*) J. R. Partington et F. A. Williams (Journ. Chem. Soc. 1914 t. 125 p. 947) de même que E. Briner, J. P. Lugrin et R. Mounier (Helvetica Chimica Acta 1930 t. 13 p. 64) ont fait des constatations analogues.

il réagit d'une manière analogue, mais donne naissance, en outre, à du gaz carbonique.

Les schémas suivants traduisent l'évolution principale des mélanges de carbonate d'argent et de chlorure de nitrosyle ou de peroxyde d'azote:



1) NOCl employé 0,152 g Ag^2CO^3 : 2 g.

La phase gazeuse est décolorée en deux minutes; le sel a blanchi.

Composés gazeux dosés: 32,0 cm³ NO,
34,6 cm³ CO².

On purge le tube des gaz qu'il contient et traite le résidu salin avec de l'eau chaude. La solution filtrée est diluée à 150 cm³.

Dosage du nitrite: 39,8 cm³ décolorent 1,02 cm³ KMnO⁴ 0,1n.

Dosage de l'argent: 50,0 cm³ absorbent 3,20 cm³ KSCN 0,1n.

Résultats:

Azote (NOCl): 0,0325 g,

Azote (NO): 0,0200 g, soit 61,5 %, calculé d'après 1)
66,6 %,

Azote (nitrite): 0,0027 g, soit 8,2 %,

Azote (nitrite + nitrate): 0,0134 g,

Azote (nitrate): 0,0107 g, soit 33,0 %, calculé d'après 1)
33,3 %,

CO² dosé: 34,6 cm³, calculé 34,7 cm³.

2) Dans le cas du peroxyde d'azote la durée de la réaction est d'environ cinq minutes.

N²O⁴ employé: 0,197 g, Ag^2CO^3 1,5 g.

Composés gazeux dosés: 28,2 cm³ NO,
33,6 cm³ CO².

Le résidu salin est extrait à l'eau chaude et dilué à 150 cm³.

Dosage du nitrite: 23,50 cm³ décolorent 1,02 cm³ KMnO⁴ 0,1n.

Dosage de l'argent: 50,0 cm³ nécessitent 10,55 cm³ KSCN 0,1n.

Résultats:

Azote (N²O⁴): 0,0600 g N,

Azote (NO): 0,0176 g N, soit 29,5 % calculé d'après 2)
33,3 %,

Azote (nitrite): 0,0045 g N, soit 7,5 %,

Azote (nitrite + nitrate): 0,0443 g N,

Azote (nitrate): 0,0398 g N, soit 66,3 %, calculé d'après 2)
66,6 %,

CO² dosé: 33,6 cm³, calculé 32,0 cm³.

III. — Métaborate d'argent:

Ce sel se comporte comme le carbonate. La réaction principale est conforme au schéma:



IV. — Phosphate triargentique:

Ce sel subit une évolution analogue, mais le peroxyde d'azote formé ne disparaît que très lentement.

V. — Sulfite d'argent:

Ce cas fournit un exemple de réaction où le peroxyde d'azote s'unit à l'anhydride d'acide libéré.

L'action du chlorure de nitrosyle sur ce sel est génératrice de chlorure d'argent, d'oxyde azotique, d'anhydride sulfureux et de pyrosulfate de nitrosyle. On sait que la formation de ce dernier composé s'effectue comme suit: (103)



Nos résultats s'interprètent alors par les équations:





Il convient de mentionner ici que le peroxyde d'azote est sans action sur le sulfite d'argent.

Données expérimentales:

Le chlorure de nitrosyle et le sulfite réagissent en quelques minutes.

Les gaz formés sont absorbés dans de la potasse caustique diluée puis dans une solution de sulfate ferreux. La solution potassique présente les réactions des sulfites.

NOCl employé: 0,134 g, Ag^2SO^3 1,5 g.

Composés gazeux dosés: SO^2 9,6 cm^3 , calculé 7,7 cm^3 ,
NO 29,3 cm^3 , calculé 30,5 cm^3 .

Le résidu salin est décomposé par l'eau avec formation de vapeurs nitreuses; l'action de la potasse caustique engendre du nitrite et du sulfate.

Troisième groupe.

Nous envisageons dans ce groupe l'hyponitrite, l'oxalate, le cyanate et d'autres dérivés cyanés comme le cyanure et la cyanamide. Par réaction avec ces sels, le chlorure de nitrosyle est réduit à l'état d'oxyde azotique ou d'azote. Les composés carbonés sont le plus souvent oxydés à l'état de gaz carbonique à température ordinaire. Toutefois le cyanure ne réagit qu'à haute température.

A) Hyponitrite d'argent

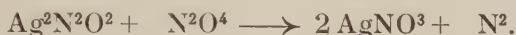
L'absorption du chlorure de nitrosyle est très rapide; le sel jaune se recouvre d'une pellicule blanche de chlorure, de nitrite et de nitrate d'argent.

Les constituants gazeux sont l'azote et l'oxyde azotique.

Le nitrate semble résulter d'une oxydation suivant le schéma:



mais on peut supposer qu'il se forme d'abord du peroxyde d'azote. Les équations suivantes rendent compte de la formation d'oxyde azotique et d'azote:



Les réactions génératrices d'azote sont prépondérantes *).

Nous avons examiné dans les mêmes conditions le comportement du peroxyde d'azote pur, qui s'interprète par les deux schémas précédents.

Résultats expérimentaux:

1) NOCl: 0,111 g, $\text{Ag}^2\text{N}^2\text{O}^2$: 1,5 g,

AgCl trouvé 0,244 g, calculé 0,2431 g,

NO dosé 12,0 cm³, (0,0075 g N),

N² dosé 32,5 cm³, (0,0406 g N),

Azote (NOCl): 0,0238 g,

Azote (NO + N²): 0,0481 g, calculé 0,0476 g.

2) N²O⁴: 0,162 g, $\text{Ag}^2\text{N}^2\text{O}^2$: 1,3 g. — Durée de la réaction: 1 minute.

NO dosé: 30,0 cm³, (0,0188 g N),

N² dosé: 25,6 cm³, (0,0320 g N),

Azote (N²O⁴): 0,0492 g,

Azote (NO + N²): 0,0508 g, calculé 0,0492 g.

*) D'après E. Divers (Journ. Chem. Soc. 1899 t. 75 p. 111) le peroxyde d'azote réagit sur l'hyponitrite d'argent à 150° conformément au schéma:

$$\text{Ag}^2\text{N}^2\text{O}^2 + 4 \text{NO}^2 \longrightarrow 2 \text{AgNO}^3 + 4 \text{NO}.$$

B) Composés oxydés à l'état d'anhydride carbonique

Nous distinguerons deux cas suivant la nature des produits de réduction du chlorure de nitrosyle.

I. — Formation d'oxyde azotique:

L'oxalate d'argent illustre ce cas. Le sel réagit vivement avec dégagement de chaleur conformément au schéma



qui est vérifié par la mesure des volumes de l'oxyde azotique et du gaz carbonique. On doit attribuer la quantité trop grande de ce dernier à une décomposition de l'oxalate provoquée par l'élévation brusque de la température

NOCl: 0,105 g; $\text{Ag}^2\text{C}^2\text{O}^4$ 3 g,

NO dosé: 34,8 cm³, calculé 35,9 cm³,

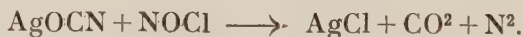
CO² dosé: 45,2 cm³, calculé 35,9 cm³,

AgCl trouvé: 0,2345 g, calculé 0,2300 g.

II. — Formation d'azote:

a) Cyanate d'argent.

L'oxydation rapide et exothermique de ce sel se fait suivant l'équation:



Elle se vérifie par la mesure des volumes du gaz carbonique et de l'azote qui sont sensiblement égaux.

Données expérimentales:

NOCl: 0,175 g; AgOCN 2,5 g,

CO² dosé: 57,2 cm³; calculé 59,7 cm³,

N² dosé: 60,3 cm³; calculé 59,7 cm³,

AgCl trouvé: 0,3870 g; calculé 0,3832 g.

b) Cyanure et cyanamide d'argent:

Ces composés sont oxydés avec production dominante de gaz carbonique et d'azote. Accessoirement il peut apparaître de l'oxyde de carbone, du cyanogène, du chlorure de cyanogène et de l'oxyde azotique.

La réaction s'effectue à température ordinaire avec la cyanamide. Il y a production de flammes et échauffement considérable du tube d'expérience. La cyanamide est partiellement décomposée. A côté du chlorure d'argent on trouve du cyanure en faible quantité.

La réaction principale est conforme au schéma:



Le cyanure ne réagit que par chauffage à 160° pendant plusieurs heures. Il se forme de l'azote, du gaz carbonique, du cyanogène et une faible quantité d'oxyde azotique. On reconnaît également la présence de traces de chlorure de cyanogène.

Le schéma de la réaction principale est le suivant:



Données expérimentales:

NOCl: 0,067 g; AgCN 2 g;

CO² dosé: 9,2 cm³, calculé 11,3 cm³,

C²N² dosé: 4,4 cm³, calculé 5,7 cm³,

N² dosé: 15,4 cm³, calculé 17,0 cm³,

NO dosé: 5,1 cm³.

RÉSUMÉ

Nous avons consacré ce travail à l'étude de l'action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures et les nitriles aromatiques appartenant à différentes classes, ainsi que sur quelques sels d'argent d'acides minéraux et organiques.

La technique que nous avons utilisée a consisté à opérer en vase clos en l'absence d'air. Cette méthode de travail s'imposait, car, seule, elle présente l'avantage de rendre possible l'identification et le dosage de tous les produits formés.

Le chlorure de nitrosyle s'est comporté surtout comme un remarquable agent de chloruration, mais, dans certains cas, ses propriétés nitrosantes et oxydantes se sont nettement manifestées.

Nous avons pu comparer l'importance de ces différents modes d'action grâce à l'établissement du bilan de l'azote.

La chloruration des hydrocarbures aromatiques et la formation des nitrosochlorures dans le cas des dérivés éthyléniques ont fait l'objet d'une étude systématique. Il en a été de même de la nitrosation des monoarylacétonitriles. Les réactions d'oxydation, mises en évidence au cours des précédentes recherches, ont été précisées dans une étude concernant les sels d'argent anhydres.

I. — Dans un premier chapitre nous avons examiné l'action du chlorure de nitrosyle sur des hydrocarbures aromatiques ne possédant pas de chaînes non saturées. Nous avons montré qu'en opérant à température élevée on obtient des dérivés chlorés de ces hydrocarbures; l'halogénéation des chaînes latérales s'effectue à la température de 160° C tandis que la chloruration du noyau benzénique n'a lieu qu'aux

environs de 200°. Les dérivés nitrés des hydrocarbures ont un comportement particulier par suite du remplacement du groupe nitro par le chlore et de la formation simultanée de peroxyde d'azote.

Au cours de cette étude, le pouvoir oxydant du chlorure de nitrosyle s'est révélé par l'oxydation des hydrocarbures à l'état d'acides carboxyliques ou de gaz carbonique.

A la lumière solaire, à température ordinaire, la formation de dérivés chlorés est encore la réaction principale; mais on peut observer, dans ces conditions, l'oxydation des hydrocarbures. Ceux-ci donnent naissance, en outre, à des dérivés isonitrosés lorsqu'ils possèdent des atomes de carbone primaires ou secondaires.

II. — Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des hydrocarbures aromatiques dérivés de l'éthylène, du propylène et des butylènes. Nous y décrivons les conditions d'obtention et les propriétés de leurs nitrosochlorures. Ceux-ci sont facilement transformés, par action de la pipéridine, en nitrolamines de points de fusion caractéristiques permettant l'identification des hydrocarbures.

La formation des nitrosochlorures n'est pas exclusive; nous avons montré qu'elle est accompagnée d'une chloration et d'une oxydation. Grâce à notre mode opératoire, ces réactions se signalent immédiatement par la formation d'azote que l'on peut doser. Elles conduisent à des dérivés chlorés et nitrés, mais aussi, dans certains cas, à des aldéhydes, acides et chlorures d'acides résultant d'une oxydation des hydrocarbures au niveau de la double liaison.

III. — Dans le troisième chapitre nous étudions la formation de dérivés nitrosés de substitution, par l'examen du comportement du chlorure de nitrosyle vis-à-vis des monoarylacétonitriles.

Ces composés sont transformés en α isonitrosoaryl-acétonitriles.

Cette réaction constitue une nouvelle méthode de préparation des oximes des nitriles α cétoniques.

Nous avons préparé un grand nombre de dérivés caractéristiques par l'action de composés halogénés variés sur les sels de sodium des oximes. Grâce à leur obtention aisée, ils permettent d'identifier indirectement les nitriles initiaux.

L'étude des nitriles aromatiques dont la fonction -CN est directement reliée au cycle hydrocarboné a montré encore l'action chlorurante et oxydante du chlorure de nitrosyle. A haute température il convertit ces composés en chlorures d'acides carboxyliques. Le phénomène est particulièrement net dans le cas du benzonitrile qui donne naissance à du chlorure de benzoyle.

IV. — Dans un quatrième chapitre nous avons cherché à préciser le comportement du chlorure de nitrosyle à l'égard des sels d'argent capables de bloquer le chlore sous forme de chlorure d'argent. Notre étude quantitative a permis également de retrouver ici les propriétés oxydantes de ce chlorure d'acide. Elle nous a incité, en outre, à considérer trois groupes de réactions:

- 1°) Formation de dérivés nitrosylés par double décomposition.
- 2°) Libération d'oxyde azotique et évolution spontanée de l'anion donnant naissance, dans le cas des sels oxygénés, à l'anhydride de l'acide.
- 3°) Oxydation complète de la molécule du sel engagé et réduction du chlorure de nitrosyle à l'état d'oxyde azotique et d'azote.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Magnanini (G.). — Zeit. phys. Chem., 1889, t. 4, p. 427.
Glenn S. Skinner. — Journ. Am. Chem. Soc., 1924, t. 46, p. 731.
- (2) Berkenheim (A. M.) et Gostew (M. I.) — Journal de chimie générale russe, 1933, t. 3, p. 385.
- (3) Francesconi (L.) et Bresciani (G.). — Atti. Acad. Lincei, 1903, t. 12, p. 75.
- (4) Gay-Lussac (J. L.). — Ann. de Chimie, 1848, t. 23, p. 203.
- (5) Trautz (M.), Hinck (C.) et Wachenheim (L.). — Zeit. anorg. Chem., 1916, t. 97, p. 127 et 261.
Dixon, (J. K.). — Zeit. phys. Chem., Bodenstein festband 1931, p. 679.
- (6) Kiss (A.). — Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1923, t. 42, p. 665.
Bowen (E. J.) et Sharp (J. F.). — Journ. Chem. Soc., 1925, t. 127, p. 1026.
Kistiakowsky (G.). — Journ. Am. Chem. Soc., 1930, t. 52, page 102.
- (7) Rheinboldt (H.) et Schmitz-Dumont (O.). — Lieb. Ann., 1925, t. 444, p. 113.
- (8) Tilden (W. A.). — Journ. Chem. Soc., 1874, t. 27, p. 851.
- (9) « Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie », 1927, t. 6, p. 433 et suivantes.
- (10) Tilden (W. A.) et Sudborough (J. J.). — Journ. Chem. Soc., 1893, t. 63, p. 479.
Tilden (W. A.) et Forster (M. O.). — Journ. Chem., Soc., 1894, t. 65, p. 325.
- (11) Rheinboldt (H.) et Dewald (M.). — Lieb. Ann. 1927, t. 451, p. 161 et 273; t. 455, p. 301; t. 460, p. 305.
voir aussi Mitchell (S.) et Carson (S. C.). — Journ. Chem. Soc., 1936, p. 1005.

- (12) Solonina (W.). — Journal de la Société Chimique Russe, 1898, t. 30, p. 431.
- (13) Tilden (W. A.) et Forster (M. O.). — Journ. Chem. Soc., 1895, t. 67, p. 489.
- (14) Franzen (H.) et Zimmermann (F.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1907, t. 40, p. 2011.
- (15) Tilden (W. A.) — et Millar (J. H.). — Proc. chem. Soc., 1894, t. 10, p. 59.
- (16) Girard (Ch.) et Pabst (J. A.). — Bull. Soc. Chim., 1878, t. 30, p. 532.
- (17) Turcan (J.). — Bull. Soc. Chim., 1935, t. 2, p. 627.
- (18) Bouveault (L.) et Wahl (A.). — Bull. Soc. Chim., 1903, t. 29, p. 958.
Lee (A.) et Lynn (E. V.). — Journ. Am. pharm. Ass., 1932, t. 21, p. 125.
- (19) Rheinboldt (H.) et Diepenbruck (O.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1926, t. 59, p. 1311.
- (20) Glenn. S. Skinner. — (Voir (2)).
- (21) Lynn (E. V.). et Hilton (O.). — Journ. Am. Chem. Soc., 1922, t. 44, p. 646.
- (22) Lynn (E. V.) et Arkley (H.). — Journ. Am. Chem. Soc., 1923, t. 45, p. 1045.
- (23) Rheinboldt (H.) et Schmitz-Dumont (O.). — Voir (7) et Ber. dtsch. chem. Ges. 1928, t. 61, p. 32.
Lee (A.) et Lynn (E. V.). — Journ. Am. pharm. Ass., 1927, t. 16, p. 309.
Aston (J. G.) et Mayberry (A. G.). — Journ. Am. Chem. Soc., 1935, t. 57, p. 1888.
- (24) Ruff (O.) et Stäuber (V.). — Zeit. anorg. Chem., 1905, t. 47, p. 190.
- (25) Oddo (G.). — Gazzetta chimica italiana, 1909, t. 39, p. 659.
- (26) Bæyer (A.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1874, t. 7, p. 1638.
- (27) Smith (L. J.) et Taylor (F. L.). — Journ. Am. Chem. Soc., 1935, t. 57, p. 2460.
- (28) Bewad (I.). — Journ. prak. Chem., 1907, t. 76, p. 62.
- (29) Bunge (N. M.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1871, t. 4, p. 289.
Tilden (W. A.). — Journ. Chem. Soc., 1875, t. 28, p. 514.

- Tilden (W. A.) et Shenstone (W. A.). — Journ. Chem. Soc., 1877, t. 31, p. 554.
- (30) Wallach (O.). — Lieb. Ann., 1888, t. 245, p. 253.
- (31) Schaarschmidt (A.) et Ræck (M.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1925, t. 58, p. 348.
- (32) Perrot (R.). — C. R. 1934, t. 198, p. 1424.
- (33) Vandevelde (A.). — Bulletin de l'Académie Royale de Belgique, 1898, t. 34, p. 894.
- (34) Sudborough (J. J.) et Millar (J. H.). — Journ. Chem. Soc., 1891, t. 59, p. 73 et 710.
- (35) Werner (A.) et Buss (H.). — Ber. dtsch. Chem. Ges., 1894, t. 27, p. 2199.
- (36) Schramm (J.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1885, t. 18, p. 608.
- (37) Briner (E.) et Pytkow (Z.). — Journal de Chimie Physique, 1912, t. 10, p. 640.
- (38) Oppenheim (A.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1869, t. 2, p. 212.
- (39) Norris (J.), Thomas (R.) et Brown (B.). — Ber. dtsch. Chem. Ges., 1911, t. 43, p. 2958.
- (40) Schwarzer (F.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1877, t. 10, p. 378.
- (41) Bæyer (A.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1895, t. 28, p. 648 et 1586.
- (42) Wallach (O.). — Voir (30) et Ber. dtsch. chem. Ges., 1895, t. 28, p. 1308.
- (43) Ipatiew (W.). — Journ. prak. Chem., 1900, t. 61, p. 114.
Schmidt (J.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1902, t. 35, p. 3727.
Tilden (W. A.). — Voir (10).
Tuot (M.). — C. R., 1937, t. 204, p. 697.
- (44) Tönnies (P.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1879, t. 12, p. 169.
Wallach (O.) et Muller (H.). — Lieb. Ann., 1904, t. 332, page 318.
- (45) Straus (F.) et Ekhard (W.). — Lieb. Ann., 1925, t. 444, page 146.
- (46) Perkin (W. H.) et Pickles (S. S.). — Journ. Chem. Soc., 1905, t. 87, p. 655.
Klages (A.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1902, t. 35, p. 2254 et 2315; 1904, t. 37, p. 929 et 1724.

- (47) Lynn (E. V.). — Journ. Am. Chem. Soc., 1919, t. 41, p. 361.
- (48) Wallach (O.) et Otto (A.). — Lieb. Ann., 1889, t. 253, p. 249.
- (49) Wallach (O.). — Lieb. Ann., 1904, t. 336., p. 6.
- (50) Perrot (R.). — C. R. 1936, t. 202, p. 494; 1936, t. 203, p. 239.
- (51) Behr (A.). — Ber. dtsh. chem. Ges., 1870, t. 3, p. 753.
Biltz (H.). — Lieb. Ann., 1897, t. 296, p. 231 et 263.
- (52) Reich (S.) van der Wijk (R.) et Wælle (C.). — Helvetica chimica Acta 1922, t. 4, p. 242.
- (53) Wieland (H.) et Rahm (F.). — Ber. dtsh. chem. Ges., 1921, t. 54, p. 1770.
- (54) Schmidt (J.). — Ber. dtsh. chem. Ges., 1901, t. 34, p. 623.
- (55) Wieland (H.). — Lieb. Ann., 1921, t. 424, p. 71.
- (56) Monti (L.) et Bucci (L.). — Gazzetta chimica italiana, 1933, t. 63, p. 708.
- (57) Liebermann (C.). — Ber. dtsh. chem. Ges., 1874, t. 7, p. 247.
- (58) Wallach (O.) et Sievert (R.). — Lieb. Ann., 1899, t. 306, page 278.
- (59) Fischer (E.). — Ber. dtsh. chem., 1893, t. 36, p. 2412.
- (60) Ipatiew (W.). — Voir (43); Wallach (O.). — Voir (30).
- (61) Dufraisse (Ch.) et Viel (J. E.). — Bull. Soc. Chim., 1925, t. 37, p. 874.
- (62) Nef (J. V.). — Lieb. Ann., 1899, t. 308, p. 267.
- (63) Thiele (J.) et Heckel (S.). — Lieb. Ann., 1902, t. 325, p. 7.
- (64) Krüss (G.). — Ber. dtsh. chem. Ges., 1884, t. 17, p. 1768.
- (65) v. Auwers (K.). — Ber. dtsh. chem. Ges., 1912, t. 45, p. 2777.
- (66) v. Auwers (K.) et Keil (G.). — Ber. dtsh. chem. Ges., 1903, t. 36, p. 3908.
- (67) Grignard (V.) et Tissier (L.). — C. R., 1901, t. 132, p. 1182.
- (68) Klages (A.). — Ber. dtsh. chem. Ges., 1902, t. 35, p. 2638 et 3508.
- (69) Tiffeneau (M.). — Ann. de Chimie, 1907, t. 10, p. 166.
- (70) Kaufmann (H.). — Zeit. phys. Chem., 1910, t. 55, p. 537.
- (71) Anschütz (R.) et Romig (E.). — Lieb. Ann., 1886, t. 233, page 335.

- (72) Lipp (P.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1923, t. 56, p. 567.
- (73) Grignard (V.). — Ann. de Chimie, 1901, t. 24, p. 467.
- (74) Perrot (R.). — C. R. 1934, t. 199, p. 385.
- (75) Henrich (F.). — Théories de la chimie organique, 1925, page 146.
- Conférence de M. G. Dupont. — Bull. Soc. Chim., 1931, t. 49, p. 453.
- (76) Meyer (V.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1873, t. 6, p. 1492.
- (77) Meyer (A.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1888, t. 21, p. 1306.
- (78) Claisen (L.) et Manasse (O.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1889, t. 22, p. 526.
- (79) Whiteley (M. A.). — Journ. Chem. Soc., 1900, t. 77, p. 1040.
- (80) Zimmermann (M. R.). — Journ. prak. Chem, 1902, t. 66, page 353.
- (81) Frost (H.). — Lieb. Ann., 1888, t. 250, p. 163.
- (82) Cambi (L.), Cagnasso (A.) et Ricci (T.). — Gazzetta chimica italiana, 1931, t. 61, p. 3.
- (83) Perrot (R.). — C. R. 1938, t. 206, p. 1575.
- (84) Yamashita (M.). — Science reports Tohoku imperial University, 1928, t. 18, p. 615.
- (85) Töhl (A.) et Framm (F.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1894, t. 27, p. 2102.
- (86) Perret (A.), Perrot (R.) et Biechler (J.). — Bull. Soc. Chim., 1936, t. 3, p. 349.
- (87) Atkinson (E.) et Thorpe (J. F.). — Journ. Chem. Soc., 1907, t. 91, p. 1699.
- (88) Blanck (O.). — Ber. dtsch. Chem. Ges., 1896, t. 29, p. 2373.
- (89) Pschorr (R.), Wolfes (O.) et Buckow (W.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1900, t. 33, p. 170.
- (90) Bamberger (E.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1886, t. 19, p. 2635.
- (91) Ziegler (K.) et Ohlinger (H.). — Lieb. Ann., 1932, t. 495, p. 84.
- (92) Gabriel (S.) et Eschenbach (G.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1897, t. 30, p. 1126.

- (93) Meyer (E.). — Journ. prak. Chem., 1895, t. 52, p. 109.
- (94) Meisenheimer (J.) et Heim (F.). — Lieb. Ann., 1907, t. 355, p. 281.
- (95) Perrot (R.). — C. R. 1935, t. 201, p. 275.
- (96) Francesconi (L.) et Cialda (U.) — Atti. Acad. Lincei, 1903, t. 12, p. 74.
- (97) Berl (E.). — Zeit. ang. Chem., 1910, t. 23, p. 2250.
- (98) Söderbäck (E.). — Lieb. Ann., 1919, t. 419, p. 217.
- (99) Oliveri-Mandala (E.). — Gazzetta chimica italiana, 1922, t. 52, p. 101.
- (100) Manchot (W.) et Schmidt (H.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1929, t. 62, p. 1261.
- (101) Lecher (H.) et Graf (F.). — Ber. dtsch. chem. Ges., 1926, t. 59, p. 2601.
- (102) Oswald (M.). — Ann. de chimie, 1914, t. 1, p. 46.
- (103) Briner (E.), Lunge (G. H.) et van der Wijk. — Helvetica Chimica Acta, 1928, t. 11, p. 1125.
-

ABRÉVIATIONS

Atti. Acad. Lincei	Atti della reale Accademia dei Lincei
Ann. de Chimie	Annales de Chimie
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesell- [schaft]
Bull. Soc. Chim.	Bulletin de la Société Chimique de France
C. R.	Comptes Rendus de l'Académie des Sciences
Journ. Am. pharm. Ass.	Journal of the American pharmaceutical [Association]
Journ. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Journ. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society, London
Journ. prak. Chem.	Journal für praktische Chemie
Lieb. Ann.	Justus Liebig's Annalen der Chemie
Proc. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society, London
Zeit. ang. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Zeit. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie
Zeit. phys. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	9

Chapitre premier

Action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures aromatiques ne possédant pas de chaînes latérales non saturées. - Chloruration par le chlorure de nitrosyle	16
---	----

PREMIÈRE PARTIE

Chloruration à l'obscurité vers 160° C	17
--	----

DEUXIÈME PARTIE

Chloruration à la lumière solaire à température ordinaire	22
---	----

PARTIE EXPÉRIMENTALE	26
--------------------------------	----

Chapitre deuxième

Action du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures éthyléniques aromatiques	34
--	----

PARTIE EXPÉRIMENTALE	43
--------------------------------	----

Chapitre troisième

Action du chlorure de nitrosyle sur les nitriles aromatiques	58
--	----

PARTIE EXPÉRIMENTALE	64
--------------------------------	----

Chapitre quatrième

Action de chlorure de nitrosyle sur quelques sels d'argent anhydres	76
---	----

RÉSUMÉ	88
------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	91
-------------------------	----

ABRÉVIATIONS	97
------------------------	----

DEUXIÈME THESE

Propositions données par la Faculté

Méthodes de séparation des isotopes
Résultats

Vu et approuvé :

Paris, le 23 janvier 1939

Le Doyen
de la Faculté des Sciences
Ch. MAURAIN

Vu
et permis d'imprimer :

Le Recteur
de l'Académie de Paris
G. ROUSSY

